



Universidade de Aveiro Departamento de Química  
2018

Ana Beatriz Barata  
Pinto e Cardoso  
Bandeira

Desempenho de pastas celulósicas em aplicações  
de papéis *tissue*





**Ana Beatriz Barata  
Pinto e Cardoso  
Bandeira**

**Desempenho de pastas celulósicas em aplicações  
de papéis *tissue***

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Dmitry Victorovitch Evtyugin, Professor Associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e supervisão do Engenheiro António Paulo Mendes de Sousa do Instituto de Investigação da Floresta e do Papel – RAIZ.

Este trabalho foi preparado no âmbito do projecto Inpactus – Produtos e Tecnologias Inovadoras a partir do Eucalipto, Projeto nº 21 874 financiado no Portugal 2020 através do Fundo de Desenvolvimento Regional (FEDER), Compete 2020, nº 246/Eixo II/2017.

Cofinanciado por:



UNIÃO EUROPEIA  
Fundo Europeu  
de Desenvolvimento Regional



“A educação tem raízes amargas, mas os seus frutos são doces.”

*Aristóteles*



## **o júri**

presidente

Professora Doutora Maria Inês Purcell De Portugal Branco  
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Dmitry Victorovitch Evtugin  
Professor Associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Rogério Manuel dos Santos Simões  
Professor Associado do Departamento de Química da Universidade da Beira Interior





## **Agradecimentos**

A realização desta dissertação teve apoios muito importantes que foram fundamentais durante todo o trabalho.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Professor Dmitry por me ter dado a oportunidade de ficar com este tema e pela confiança em mim depositada. Pelo conhecimento científico transmitido, pela constante disponibilidade em ensinar e pela preocupação demonstrada durante todo o processo.

Gostaria de exprimir o meu sincero agradecimento à Doutora Ana Margarida Carta. Por todo o conhecimento transmitido, pela enorme paciência que teve comigo, pela interminável ajuda e compreensão, pelo seu profissionalismo e por toda a motivação que me transmitiu ao longo deste processo. Pela grande amizade e empatia demonstradas que foram, para mim, fundamentais durante todo o trabalho. Por me lembrar que o erro faz parte do processo de aprendizagem e do caminho para o sucesso! Por tudo o que referi e tudo o que ficou por referir também! Por ter sido uma mentora, no genuíno sentido da palavra.

Ao Engenheiro António Mendes de Sousa e à Doutora Paula Pinto do RAIZ pelas críticas e comentários que me ajudaram a melhorar o meu trabalho e a ser mais crítica em relação a ele.

Ao Instituto de Investigação da Floresta e do Papel – RAIZ, pelo fornecimento das pastas, pela disponibilização dos laboratórios, equipamentos e todos os reagentes necessários para a elaboração de todos os testes. Agradeço o excelente acolhimento e todo o apoio prestado. Agradeço em especial a todo o pessoal técnico do RAIZ, mais concretamente aos Senhores Licínio Rodrigues, Augusto Vale, José Carlos Teixeira, Sousa Pinto e à Senhora Teresa Rodrigues. Agradeço também à Mestre Sofia Duarte, à Mestre Cátia Almeida e à Doutora Inês Mota. A todos agradeço pela ajuda inestimável, pelos úteis ensinamentos, pela disponibilidade e pelo excelente ambiente que me proporcionaram.

À Margarida Bastos que me acompanhou durante parte deste processo e cujo companheirismo e amizade se tornaram fundamentais. Aos Mestres Elisabete Afonso e Vítor Rodrigues pelos sábios e prudentes conselhos.

À Mestre Sandra Magina por toda a ajuda, disponibilidade, incentivo e boa-disposição durante o período em que estive na universidade.

Por último, mas não menos importante, agradeço aos meus amigos próximos que nunca deixaram de estar ao meu lado e de me apoiarem durante todo o processo. Agradeço ainda à minha família a quem devo tudo, em especial aos meus pais e irmã. Por todo o apoio, sacrifício e dedicação.



**palavras-chave**

Papel *tissue*, pastas celulósicas, caracterização morfológica e química, propriedades papeleras, análise multivariável.

**resumo**

Esta dissertação tem como objetivo analisar pastas com origens e métodos de fabrico diferentes e relacionar as suas propriedades com parâmetros chave para papéis *tissue*, tais como, suavidade, absorção de água e resistência mecânica. São estudadas pastas com origem folhosa e resinosa, de produtores nacionais e estrangeiros, a fim de ter o leque mais alargado possível para uma análise mais detalhada e abrangente.

Inicialmente, foi realizada uma caracterização biométrica às pastas através de análise de imagem, recorrendo a um analisador de fibras (*Fiber Tester*) e a um microscópio óptico, e de seguida, foram efetuados os testes químicos (ao teor de pentosanas, ao teor de grupos carboxílicos, aos açúcares neutros e à viscosidade).

Seguidamente, foram preparadas folhas laboratoriais de cada pasta (20 g/m<sup>2</sup>) que foram utilizadas para realizar os testes às propriedades papeleras (suavidade, índice de tração e absorção de água). A suavidade foi determinada recorrendo ao TSA (*Tissue Softness Analyzer*) e para a absorção de água foram realizados dois testes distintos.

Por último, analisou-se a drenabilidade das pastas através do grau de Schopper-Riegler e também a capacidade de intumescimento das fibras de cada pasta através do WRV (*Water Retention Value*). Finalmente, efetuou-se uma análise multivariável a vários parâmetros das pastas, de modo a melhor compreender e confirmar as relações existentes entre eles.

Verificou-se que as características morfológicas e químicas da pasta vão ter uma influência bastante evidente nas propriedades desejadas para o papel *tissue*, havendo uma clara distinção entre o comportamento das pastas de fibra curta e das pastas de fibra longa. As pastas sulfito ácido e kraft TCF, ambas de fibra curta e de produtores nacionais, foram as que demonstraram ter maior potencial de suavidade e as pastas kraft ECF de acácia, bétula e de eucalipto, esta última de um produtor nacional, foram as que registaram valores mais elevados de índice de tração e, simultaneamente, pior potencial de suavidade (relação já esperada). As pastas onde se obteve maior ascensão capilar foram as mesmas pastas onde se obteve maior valor de suavidade (à exceção da pasta sulfito ácido que devido ao baixo teor de hemiceluloses não tem pontos de interação com a água).

Os resultados obtidos durante este trabalho ajudaram, não só a comprovar algumas das relações já conhecidas entre os parâmetros das pastas, mas também a compreender melhor essas relações e a determinar quais as pastas no mercado (nacionais e estrangeiras) que se irão adequar ao pretendido para cada tipo de papel *tissue*, consoante as características que deste se pretenderem.



**keywords**

Tissue paper, cellulosic pulps, morphological and chemical characterization, paper properties, multivariable analysis

**abstract**

This dissertation aims to analyse pulps with different origins and manufacturing methods and to relate their properties with key parameters for tissue papers, such as softness, water absorption and mechanical resistance. Hardwood and softwood pulps have been studied by national and foreign producers, in order to get the broadest possible range for a more detailed and comprehensive analysis.

Initially, a biometric characterization was performed on the pulps by image analysis, using a fiber analyzer (Fiber Tester) and an optical microscope. As a second stage, chemical tests were executed (pentosan content, carboxylic acids groups content, neutral sugars and viscosity).

Moreover, laboratory sheets were prepared from each pulp (20 g/m<sup>2</sup>) and then used to test the paper properties (softness, tensile index and water absorption). The softness was determined using the TSA (Tissue Softness Analyzer) and water absorption was determined by two different tests.

Finally, the drainage of the pulps by the Schopper-Riegler grade was analyzed, as well as the swelling capacity of the fibers of each pulp using WRV (Water Retention Value). Lastly, a multivariate analysis was performed on several parameters of the pulps, with the view to better understand and confirm the relationships between them.

It was verified that the morphological and chemical characteristics of the pulp will have a very evident influence on the desired properties for tissue paper, with a clear distinction between the behaviour of short and long fiber pulps. The acid sulphite and TCF kraft pulps, both of short fiber and national manufacturer, demonstrated a greater potential of softness while ECF kraft pulps of Acacia, Birch and Eucalyptus, the last one of a national producer, showed higher values of tensile index and, simultaneously, worse softness potential (expected relationship). The pulps that presented the highest capillary ascension obtained the highest softness value (except for the acid sulphite pulp which does not have interaction points with water due to low hemicelluloses content).

The results obtained during this work supported some of the relationships already known among the parameters of the pulps and provided a better understanding in this regard. On the other hand, these results can be an important key to determine which pulps in the market (national and international) are more suitable for each type of tissue paper, depending on the desired characteristics.



# Índice

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Principais requisitos para papéis <i>tissue</i> .....	3
2.1.1. Suavidade .....	3
2.1.2. Absorção de água .....	4
2.1.3. Resistência .....	5
2.1.4. Gramagem.....	6
2.1.5. <i>Bulk</i> .....	7
2.1.6. Aparência visual.....	7
2.2. Matérias-primas para a produção de papéis <i>tissue</i> .....	7
2.2.1. Folhosas (fibra curta) .....	8
2.2.2. Resinosas (fibra longa) .....	8
2.2.3. Propriedades das fibras .....	10
2.2.3.1. Comprimento da fibra .....	10
2.2.3.2. <i>Coarseness</i> .....	10
2.2.3.3. Deformações .....	11
2.2.3.4. Teor de finos .....	12
2.2.4. Propriedades químicas .....	13
2.2.4.1. Hemiceluloses .....	13
2.2.4.2. Grupos carboxílicos .....	14
2.2.4.3. Viscosidade das pastas .....	14
2.2.5. Processo de produção de pasta.....	15
2.2.5.1. Processo de cozimento da madeira .....	15
i. Cozimento soda.....	15
ii. Cozimento ao sulfito ácido .....	15
iii. Cozimento kraft .....	16
2.2.5.2. Branqueamento da pasta .....	16
2.3. Fabrico de papel <i>tissue</i> .....	17
2.3.1. Máquina de papel <i>tissue</i> .....	17
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	21
3.1. Determinação do teor de humidade das pastas .....	21
3.2. Caracterização biométrica .....	22
3.2.1. Analisador de fibras.....	22

3.2.2. Microscópio óptico .....	22
3.3. Caracterização química.....	23
3.3.1. Viscosidade das pastas.....	23
3.3.2. Teor de pentosanas .....	24
3.3.3. Teor de grupos carboxílicos .....	25
3.3.4. Açúcares neutros .....	26
3.4. Drenabilidade das pastas.....	26
3.5. Índice de retenção de água (WRV).....	27
3.6. Preparação de folhas .....	27
3.7. Propriedades papeleiras .....	28
3.7.1. Gramagem, <i>bulk</i> e espessura .....	28
3.7.2. Resistência à tração .....	28
3.7.3. Suavidade .....	29
3.7.4. Absorção de água - capilaridade de Klemm.....	29
3.7.5. Absorção de água por imersão .....	29
3.8. Análise multivariável.....	30
3.8.1. Análise PCA .....	30
3.8.2. Análise PLS .....	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	31
4.1. Caracterização biométrica de pastas comerciais.....	31
4.2. Caracterização química das pastas.....	35
4.3. Drenabilidade (°SR).....	39
4.4. Propriedades papeleiras .....	41
4.4.1. Índice de tração .....	41
4.4.2. Absorção de água .....	42
4.4.3. Suavidade .....	45
4.5. Análise multivariável.....	47
4.5.1. Análise PCA das pastas .....	47
4.5.2. Análise PLS das pastas.....	49
i) Índice de tração como variável dependente .....	50
ii) Suavidade como variável dependente .....	51
iii) Capilaridade como variável dependente .....	52
5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS .....	53
6. BIBLIOGRAFIA.....	55
7. ANEXOS.....	61



A. Procedimentos laboratoriais .....	61
A.1. Procedimento experimental para a análise de açúcares .....	61
B. Figuras auxiliares .....	62
B.1. Caracterização biométrica por análise de imagem (microscópio óptico).....	62
B.2. Relação entre teor de grupos carboxílicos e teor de pentosanas .....	63
B.3. Relação entre drenabilidade das pastas e características químicas das mesmas .....	64
B.4. Preparação de folhas laboratoriais.....	66
B.5. Testes às propriedades papeleiras .....	67
B.6. Teste à suavidade (TSA) .....	68
B.7. Análise multivariável - PLS .....	68
C. Cálculos e tabelas.....	69
C.1. Viscosidade .....	69
C.2. Teor de pentosanas .....	71
C.3. Teste de absorção de água (teste do cesto).....	72



## Nomenclatura

$[\eta]$	Viscosidade intrínseca (mL/g)
°SR	Grau de Schopper-Riegler (°SR)
A	Volume de ácido clorídrico gasto na titulação (mL)
Ara	Arabinose
B	Volume de ácido clorídrico gasto na titulação do branco (mL)
$C_w$	Massa de água na pasta depois de filtrada (g)
C	Concentração da pasta (g/mL)
CED	Solução de cobre-etilenodiamina
D	<i>Stiffness</i> (mm/N)
$D_F$	Diâmetro da fibra ( $\mu\text{m}$ )
$D_L$	Diâmetro do lúmen da fibra ( $\mu\text{m}$ )
ECF	<i>Elemental Chlorine Free</i>
$E_p$	Espessura da parede da fibra ( $\mu\text{m}$ )
FD	Fator de diluição
G	Gramagem ( $\text{g/m}^2$ )
Gal	Galactose
GC	Cromatografia Gasosa
Glc	Glucose
h	Constante do viscosímetro ( $\text{s}^{-1}$ )
HF	<i>Handfeel</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
l	Largura da amostra utilizada no teste do índice de tração (mm)
$m_b$	Massa do cesto (g)
$m_n$	Massa do cesto e da amostra depois da drenagem da água (g)
$m_o$	Massa seca de cada amostra antes da submersão em água (g)
$m_1$	Massa da pasta após a centrifugação (g)
$m_2$	Massa da pasta depois de sair da estufa, pasta seca (g)
Man	Manose
$m_{\text{pentosanas}}$	Massa de pentosanas (g)
NIP	Zona de contacto entre a prensa e o cilindro <i>Yankee</i>
PCA	<i>Principal Component Analysis</i>

PC-1	<i>Principal Component 1</i>
PC-2	<i>Principal Component 2</i>
PLS	<i>Partial Least Squares</i>
QA1	Algoritmo do TSA utilizado para folhas laboratoriais
Rha	Ramnose
SCAN	<i>Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee</i>
TAD	<i>Through Air Drying</i>
TAPPI	<i>Technical Association of Pulp and Paper Industry</i>
TCF	<i>Total Chlorine Free</i>
$t_n$	Tempo de escoamento (s)
TS7	<i>Softness</i>
TS750	<i>Smoothness/roughness</i>
TSA	<i>Tissue Softness Analyzer</i>
W	Teor de humidade (%)
$W_a$	Capacidade de absorção de água (g/g)
W	Massa da pasta seca (g)
WRV	Índice de retenção de água
Xyl	Xilose
$\eta_{rel}$	Viscosidade relativa

### Abreviaturas relativas aos estágios de branqueamento das pastas comerciais

D	Dióxido de cloro
D <sub>H</sub>	Dióxido de cloro a elevada temperatura
E	Extração alcalina (NaOH)
E <sub>OP</sub>	Extração alcalina (NaOH) com oxigénio e peróxido
E <sub>P</sub>	Extração alcalina (NaOH) com peróxido
O	Oxigénio
P	Peróxido de hidrogénio
P <sub>O</sub>	Peróxido de hidrogénio com oxigénio
Q	Agente quelante
Z	Ozono

## Abreviaturas utilizadas na Análise Multivariável

Capil	Ascensão capilar (mm)
Cflex	Coefficiente de flexibilidade (adimensional)
Coarseness	<i>Coarseness</i> (mg/100 m)
Comp	Comprimento das fibras (mm)
COOH	Teor de grupos carboxílicos (mmol/100 g pasta)
CRunkel	Coefficiente de Runkel (adimensional)
Curl (%)	<i>Curl</i> (%)
Espessura	Espessura da parede da fibra ( $\mu\text{m}$ )
Finos, L.	Teor de finos (%)
FP (%)	Fração de parede (%)
HF	Suavidade (HF)
Kinks	<i>Mean kinks index</i> (adimensional)
Largura	Largura das fibras ( $\mu\text{m}$ )
Nº fibras	Número de fibras por grama de pasta ( $\times 10^{-6}$ )
Pentosanas	Teor de pentosanas (%)
SR	Grau de Schopper-Riegler (°SR)
Tração	Índice de tração ((N·m)/g)
Viscos	Viscosidade intrínseca (mL/g)
WRV	Índice de retenção de água (adimensional)



## Índice de Figuras

<b>Figura 1</b> - Produtos tissue da marca Amoos. Produtos da linha doméstica: a) guardanapos, b) papel higiénico, c) papel de cozinha, d) lenços faciais e produtos da linha industrial: e) rolo industrial, f) rolos jumbo espiral. ....	1
<b>Figura 2</b> – (à esq) Representação esquemática de fibras de folhosas, incluindo vasos, parênquima e traqueídeos; (à dir) corte transversal de uma folhosa (neste caso, Bétula). O alinhamento das fibras (F) é interrompido pelo desenvolvimento das células de vaso (V), sendo estes os elementos celulares mais característicos das folhosas. Adaptado [20]. ....	8
<b>Figura 3</b> – (à esq) Representação esquemática de fibras de resinosas, incluindo traqueídeos e parênquima; (à dir) seção transversal de uma resinosa (neste caso, do género Pinus). Os traqueídeos apresentam-se alinhados uniformemente. Adaptado [20]. ....	9
<b>Figura 4</b> – Imagem microscópica onde é possível visualizar algumas das deformações que as fibras sofrem. Adaptado [38]. ....	12
<b>Figura 5</b> – Prensa em contacto com cilindro Yankee (NIP, a vermelho) [51]. ....	18
<b>Figura 6</b> - Esquema de máquina de papel tissue convencional com cilindro secador Yankee [51]. ....	19
<b>Figura 7</b> – Esquema de máquina de papel tissue com um cilindro TAD (1) seguido de um cilindro Yankee (2) [51]. ....	20
<b>Figura 8</b> - Figura esquemática do processo de crepagem. Adaptado [7]. ....	20
<b>Figura 9</b> - Exemplificação de uma medição feita a partir do microscópio óptico. ....	23
<b>Figura 10</b> - Valores do coeficiente de flexibilidade, CF, e fração parede, FP, (eixo da esq.) e do coarseness (eixo da dir.), para cada pasta em estudo. ....	34
<b>Figura 11</b> - Valores do coeficiente de Runkel (CRunkel) e fator de Luce, para as amostras de pasta em estudo. ....	34
<b>Figura 12</b> - Representação gráfica do teor de pentosanas (%) e do teor de grupos carboxílicos (mmol/100g pasta), obtidos para cada pasta. ....	37
<b>Figura 13</b> - Representação gráfica dos valores do grau de Schopper-Riegler e WRV, para as amostras de pasta em estudo. ....	39
<b>Figura 14</b> - Valores relativos ao índice de tração (N·m/g) para folhas de 20 g/m <sup>2</sup> preparadas a partir das amostras de pasta em estudo. ....	41
<b>Figura 15</b> - Representação gráfica da ascensão capilar de água (mm) de cada amostra, em função do tempo (10, 20, 30, 60, 180 e 300 s). As amostras representadas são: Cacia (castanho), UPM (roxo), Stora Enso (laranja), Ence (verde), Celbi (azul), Caima	

(amarelo), Celtejo (cinzento), Bétula (azul escuro), Acácia (creme) e Navia (vermelho)	42
<b>Figura 16</b> - Valores obtidos para a capacidade de absorção de água das pastas em estudo.	43
<b>Figura 17</b> - Representação gráfica das correlações obtidas entre os parâmetros avaliados através da análise PCA, sendo os parâmetros COOH (teor de grupos carboxílicos), Kinks (mean kink index), Finos, L. (teor de finos, %), Pentosanas (teor de pentosanas, %), Cflex (coeficiente de flexibilidade), CRunkel (coeficiente de Runkel), FP % (fração parede, %), Espessura (espessura da parede da fibra), HF (handfeel), Viscos (viscosidade), SR (grau de Schopper-Riegler), Tração (índice de tração), Capil (ascensão capilar), N°fibras (n°fibras por grama de pasta $\times 10^{-6}$ ), Comp (comprimento da fibra), Largura (largura da fibra) e Curl (%).	48
<b>Figura 18</b> - Representações gráficas associadas à análise PLS considerando o índice de tração (Tração, a vermelho) variável dependente.	50
<b>Figura 19</b> - Representações gráficas associadas à análise PLS considerando à suavidade (HF, a vermelho) variável dependente.	51
<b>Figura 20</b> - Imagem retirada ao microscópio óptico (x250) de fibras da pasta Caima (fibra curta). Presença de microcompressões (à esq.); pormenor de elemento de vaso (à dir.).	63
<b>Figura 21</b> – Imagem retirada ao microscópio óptico (x250) de fibras da pasta Stora Enso onde se observa a presença de pontuações aureoladas (fenestiformes).	63
<b>Figura 22</b> – Representação do teor de grupos carboxílicos em função do teor de pentosanas para as pastas Celbi, Ence, Navia, Celtejo e Cacia.	64
<b>Figura 23</b> – Valores obtidos para o °SR em função do WRV para as pastas de fibra curta.	65
<b>Figura 24</b> -Variação dos resultados de °SR e WRV com o teor de grupos carboxílicos presente nas pastas de fibra curta.	65
<b>Figura 25</b> - Variação dos resultados de °SR e WRV com o teor de pentosanas presente nas pastas de fibra curta.	66
<b>Figura 26</b> – Esquema do procedimento utilizado para produzir as folhas laboratoriais das pastas em estudo.	66
<b>Figura 27</b> - (à esq.) Equipamento de tração universal; (à dir.) Tissue Softness Analyzer (TSA).	67



<b>Figura 28</b> – (à esq.) Equipamento utilizado para teste de Klemm; (à dir.) equipamento para teste do cesto.....	67
<b>Figura 29</b> - Gráfico fornecido pelo TSA onde se pode observar os picos de TS750 e TS7 de todas as pastas estudadas. ....	68
<b>Figura 30</b> - Representações gráficas associadas à análise PLS considerando a ascensão capilar (Capil, a vermelho) variável dependente. ....	69
<b>Figura 31</b> - Curva de calibração para o cálculo do teor de pentosanas. ....	72



## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1-</b> Designações atribuídas às pastas estudadas, bem como a sua origem, o processo de cozimento e de branqueamento a que foram sujeitas e a espécie de fibras dominante. ....	21
<b>Tabela 2</b> – Propriedades biométricas das fibras das pastas em estudo, nomeadamente, comprimento e largura das fibras, espessura da parede, número de fibras por grama de pasta, teor de finos, kink e curl. ....	32
<b>Tabela 3</b> – Valores relativos à fração parede, coarseness, coeficiente de flexibilidade, coeficiente de Runkel e fator de Luce para cada pasta em estudo. ....	33
<b>Tabela 4</b> – Percentagens de cada açúcar no total de açúcares presentes nas pastas em estudo. ....	36
<b>Tabela 5</b> – Valores de viscosidade (mL/g), registados para as amostras de pasta em estudo. ....	38
<b>Tabela 6</b> – Parâmetros de suavidade, HF, TS7, TS750 e D (mm/N), determinados pelo TSA para cada amostra. ....	45
<b>Tabela 7</b> - Massa de amostra a pesar consoante o valor de viscosidade esperado. ....	69
<b>Tabela 8</b> – Valores relativos ao tempo de escoamento médio, à viscosidade relativa, ao parâmetro lido na tabela da norma, à massa utilizada de cada pasta consoante a Tabela 7, ao volume adicionado a mais à solução no frasco, à concentração da pasta na solução, à viscosidade obtida para cada ensaio, e por fim à viscosidade final considerada para cada amostra em estudo tendo em conta os valores obtidos em cada ensaio. ....	71



# 1. INTRODUÇÃO

A indústria do papel *tissue* tem apresentado, nas últimas décadas, um grande crescimento, o que pode ser explicado pelo aumento no consumo de produtos de higiene nos países em desenvolvimento. O crescimento do mercado levou, como seria de esperar, ao aumento do número de produtores, tornando-o cada vez mais competitivo [1]. O consumo destes produtos tem vindo a crescer no mundo inteiro devido ao aumento dos padrões de vida e de higiene das pessoas. O papel *tissue* consiste em papel de baixa gramagem que é usado para o fabrico de produtos tais como guardanapos, lenços de papel, papel de cozinha e papel higiénico [2,3].

Nesta indústria que tanto se tem vindo a desenvolver, não se pode deixar de referir a The Navigator Company que entrou recentemente neste mercado de papel *tissue*. Na indústria da pasta e do papel, a The Navigator Company é pioneira, assumindo uma grande importância para a economia nacional (3 % do total de bens exportados por Portugal, atingindo cerca de 1 % do PIB nacional) [4].

Atualmente, a empresa produz vários tipos de produtos *tissue* tanto de uso doméstico como de uso industrial, sendo estes da marca Amooos. Alguns destes produtos encontram-se representados no esquema da Figura 1.



**Figura 1** - Produtos *tissue* da marca Amooos. Produtos da linha doméstica: a) guardanapos, b) papel higiénico, c) papel de cozinha, d) lenços faciais e produtos da linha industrial: e) rolo industrial, f) rolos jumbo espiral.

O RAIZ – Instituto de Investigação da Floresta e do Papel, parte da The Navigator Company, é um organismo privado, maioritariamente pertencente à empresa (96 %), tendo ainda a participação de outros sócios de 2 % (a Universidade de Coimbra, a Universidade de Aveiro e o Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa)

[4,5]. O RAIZ desenvolve atividades de investigação, consultoria e outros serviços especializados, na área da floresta, pasta e papel (UWF e *Tissue*) e biorrefinarias. Sendo o instituto de investigação da The Navigator Company, nele está centrada a investigação na área dos produtos *tissue* com vista ao desenvolvimento e melhoria do processo e produto.

Para a The Navigator Company, o desafio consiste em responder às contínuas exigências da sociedade, alargando a outros negócios a liderança conquistada no segmento do papel de impressão e escrita. É então, nesse sentido, que surge o tema deste trabalho na área do papel *tissue*.

Com vista ao desenvolvimento do produto e processo, este trabalho teve como objetivos analisar pastas com origens e métodos de fabrico diferentes e relacionar as suas propriedades com parâmetros chave para papéis *tissue*, tais como, suavidade, absorção de água e resistência.

O trabalho em questão está assim estruturado em cinco capítulos. O segundo capítulo diz respeito à revisão bibliográfica onde se pretende enquadrar o tema do trabalho e fazer uma revisão acerca do papel *tissue*, as suas propriedades-chave, as matérias-primas necessárias para a sua fabricação, as características desejadas para as fibras deste papel, tanto físicas como químicas e por último, um resumo do processo de produção deste tipo de papel. No terceiro capítulo descrevem-se os materiais e os procedimentos experimentais seguidos para a obtenção de resultados. No quarto são apresentados e analisados os resultados experimentais obtidos. Finalmente, no quinto e último capítulo encontram-se as principais conclusões do trabalho realizado e algumas perspetivas de trabalho futuro.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Principais requisitos para papéis *tissue*

O papel *tissue* é, como já foi referido, utilizado para produzir uma vasta gama de produtos sendo que as qualidades exigidas variam de acordo com a sua finalidade e com as expectativas do consumidor. Assim, considera-se fundamental o conhecimento das principais características dos papéis *tissue* que são essenciais para assegurar a sua qualidade. São estas a gramagem, o *bulk* (índice de mão), a suavidade, a capacidade de absorção, a resistência e também, a aparência visual, tendo presente que a importância que cada uma delas adquire varia consoante o produto *tissue* em causa [2,6–8].

Em alguns destes produtos, a suavidade aparece como a característica mais importante, ao passo que em outros será a resistência. A nível do papel de cozinha, por exemplo, a característica mais relevante será esta última, visto ser um produto que precisa de resistência para a sua utilização, pelo que neste caso, a suavidade pouca importância assume. No entanto, se o produto em causa forem os lenços de bolso, lenços faciais ou papel higiénico, a suavidade terá um papel mais importante do que a resistência. Isto é, dependendo do tipo de produto final que se pretende, devem variar as características desejadas, ou mais corretamente, as características mais apreciadas.

#### 2.1.1. Suavidade

A suavidade é uma característica que assume enorme importância neste tipo de papel, sendo também uma das que mais agrada ao consumidor. Contudo, esta característica é bastante subjetiva e complexa, combinando diversos parâmetros. A perceção de suavidade varia ainda de pessoa para pessoa, inclusive para cada indivíduo, pois o que este acredita ser suave num determinado momento, noutro pode já não lhe parecer, dependendo do seu estado emocional, condições ambientais, entre outros. É, portanto, uma característica difícil de definir.

No entanto, é de consenso global que a suavidade é a combinação de três parâmetros, suavidade à superfície (relacionada com a suavidade sentida ao toque do produto na pele), suavidade do *bulk* (perceção de suavidade ao amassar e amolgar o papel, “efeito almofada”) [7,9] e flexibilidade (suavidade associada ao manuseio do papel, *silkness*, comportamento maleável).

É então fundamental ter conhecimento acerca das propriedades que influenciam estes três parâmetros, sendo já sabido da literatura que propriedades como o *bulk*, a flexibilidade e a rigidez influenciam a suavidade [6,9,10]. A suavidade à superfície é afetada pela topografia e uniformidade da folha, pelo tipo de fibras e pela utilização de químicos (suavizantes, por exemplo). Por outro lado, a suavidade do *bulk* e a flexibilidade estão ambas relacionadas com as mesmas propriedades, tais como o *bulk*, a flexibilidade da folha, a espessura da mesma, entre outros, e o aumento desta última contribui para o aumento do *bulk* (gramagem constante). No entanto, na maioria dos casos, a suavidade diminui com o aumento das propriedades de resistência [7].

Posto isto, é possível afirmar que uma folha com menor densidade (maior *bulk*) contribui para uma maior sensação de suavidade. Assim, é natural que as propriedades das fibras influenciem bastante a suavidade do produto final, pois consoante o tipo de fibra (fibra curta ou fibra longa) e o tipo de processo de produção de pasta, poderá ter-se fibras com diferentes propriedades (como exemplo, o *curl*, o *kink*, o teor de finos, o teor de hemiceluloses, entre outras) que vão obviamente influenciar o *bulk* da folha e por conseguinte, a suavidade da mesma. Neste contexto, torna-se fundamental o conhecimento das propriedades das fibras para a seleção da pasta, tendo em conta o tipo de produto final que se pretende.

Para os papéis *tissue*, essencialmente para aqueles em que a suavidade é a característica prioritária, como o papel higiénico ou os lenços faciais, pastas de folhosas, principalmente de eucalipto, são, atualmente, consideradas como referência para o desenvolvimento da suavidade, enquanto as pastas de resinosas originam valores mais baixos desta característica [2,6,9,11].

### **2.1.2. Absorção de água**

Esta propriedade está relacionada com a capacidade de absorção e a velocidade de absorção de água, sendo estas influenciadas por propriedades similares [6–8].

Um dos fatores que influencia a absorção de água é a composição química da pasta, mais precisamente o teor de hemiceluloses e de grupos carboxílicos, pois são estes que atuam como pontos de ligação entre as fibras e as moléculas de água. Desta forma, e sabendo que as propriedades de absorção são influenciadas pelas propriedades químicas da rede fibrosa, é possível ajustar a afinidade à água dos produtos *tissue* através, não só da escolha de fibras, mas também de outros fatores como a escolha de aditivos [8,12].



Para além das características químicas das fibras, também a estrutura fibrosa que estas formam influencia diretamente a absorção de água. Assim, uma estrutura mais porosa traduzir-se-á numa melhor absorção de água, pois existirão mais espaços vazios para interação com a água [13,14]. Porém, se se considerar a capacidade de ascensão capilar da estrutura porosa do papel, esta deve ser equilibrada. Sendo a ascensão capilar um fenómeno físico dependente das forças de adesão e de coesão das moléculas de água, estas moléculas vão poder deslizar através das paredes das fibras ou entre os poros [12, 13]. Desta forma, os poros deverão ter dimensões equilibradas, sendo que a contribuição da força da gravidade não deverá ser maior do que a força exercida pelas moléculas de água que permite que estas ascendam os canais [13,14]. Assim, se os poros forem muito largos, as ligações intermoleculares entre as fibras e as moléculas de água (adesão) não serão suficientes para contrabalançar a força da gravidade, o que prejudica a ascensão capilar. Por outro lado, no caso de canais demasiado estreitos, a progressão da água estará estrangulada pelo espaço limitado para passagem. Também o *bulk* influencia a absorção de água, pois papéis com valores elevados de *bulk* são, à partida, mais porosos, logo terão mais pontos para interação com a água e menor resistência ao fluxo da mesma [3].

Em resumo, pastas com melhores propriedades de absorção de água terão, por princípio, uma boa combinação entre a formação de uma estrutura de poros favorável e afinidade das fibras pela água.

### **2.1.3. Resistência**

Em papel *tissue* considera-se essencialmente a resistência à tração e ao rebentamento. No entanto, para este tipo de produto a resistência à tração é a propriedade mais relevante, pelo que será discutida em maior detalhe.

A resistência à tração é também uma característica importante para papéis *tissue*, pois deverá proporcionar a utilização do produto sem que este perca a sua integridade, e é também importante em termos de produção para a *runnability* da máquina de papel, por exemplo. Esta propriedade é ainda dividida em resistência a seco e a húmido, sendo esta última bastante importante para os produtos *tissue* onde se requer alguma resistência em húmido, como é o caso de rolos de cozinha [6,8].

A resistência (a seco e húmido) representa a quantidade de força, numa determinada direção, que uma folha de papel pode suportar sem se romper [7,15].

A resistência à tração depende não só da força intrínseca da própria fibra, mas também das ligações inter-fibras na folha [7,16], sendo que quanto mais ligações existirem, mais energia será necessário despendar para as separar (maior resistência).

Parâmetros que influenciam as ligações inter-fibras, e por sua vez a resistência, incluem o teor de hemiceluloses. A presença de hemiceluloses ajuda a criar uma rede fibrosa mais coesa, já que contribui positivamente para o estabelecimento de ligações inter-fibras e deste modo, para o desenvolvimento das resistências [12,17,18]. O teor de finos, juntamente com a flexibilidade e a colapsabilidade das fibras, são também outros parâmetros que promovem o estabelecimento de ligações inter-fibras, e consequentemente as resistências [16].

Também o tipo de fibra influencia as propriedades de resistência. Pastas de fibra longa originam folhas mais resistentes que as pastas de fibra curta, devido ao maior comprimento das fibras e possibilidade de ligação em vários pontos com várias fibras. Sabe-se que fibras mais longas e com paredes mais finas são mais conformáveis e que, consequentemente, as interações entre elas aumentam [16]. Assim, este tipo de fibras é utilizado na produção de papel *tissue* essencialmente para o desenvolvimento das propriedades de resistência e para manter a *runnability* da máquina de papel [2,8].

No entanto, o desenvolvimento da resistência evolui no sentido oposto ao da suavidade, pelo que é importante chegar-se a um equilíbrio entre a necessidade de resistência e a de suavidade [2,3,7]. Com já foi mencionado, um *bulk* elevado contribui para a suavidade, no entanto a rede fibrosa da folha terá menos ligações inter-fibras, o que prejudica a resistência à tração, apesar de desenvolver outros parâmetros como a suavidade. Contudo, este equilíbrio está, obviamente, dependente do tipo de produto. O papel higiênico, por exemplo, não necessita de uma resistência elevada, apenas a necessária para assegurar a sua utilização. Já o guardanapo ou o papel de cozinha requererão uma maior resistência para o desempenho das suas funções.

#### **2.1.4. Gramagem**

Os papéis *tissue* têm a particularidade de serem papéis com valores de gramagem baixos, variando entre 10 a 40 g/m<sup>2</sup>, conforme o tipo de papel *tissue* [13,19]. A gramagem corresponde à massa do papel expressa em gramas por metro quadrado e tem uma grande influência nas propriedades do produto final. Este parâmetro é também utilizado na normalização de parâmetros, como é o caso da determinação do índice de tração, para comparação entre diferentes amostras.

### **2.1.5. Bulk**

O volume específico da folha ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ), conhecido como índice de mão ou *bulk*, é definido como o inverso da densidade aparente. De certo modo, acaba por tornar-se uma medida dos espaços vazios na folha de papel que, por sua vez, irá influenciar as propriedades óticas, de resistência, absorção e suavidade do papel [12]. O *bulk* é uma propriedade essencial nos produtos *tissue*, uma vez que influencia propriedades chave, tais como a absorção e a suavidade do papel. Por princípio, um papel com mais *bulk* irá deter maior capilaridade por ser mais poroso (maior presença de espaços vazios, canais, para passagem de água) e irá também ser mais suave [8,15]. Assim sendo, é um parâmetro muito importante no que diz respeito à produção de papel *tissue*.

### **2.1.6. Aparência visual**

A aparência visual do produto, tanto na forma do rolo como de folhas individuais, é uma ferramenta de *marketing*, no mínimo, relevante [7]. O consumidor irá sempre ter em conta este parâmetro, pois sendo o papel *tissue* um produto relacionado com a higiene pessoal, o seu aspeto e a forma como é apresentado será sempre algo que vai influenciar a escolha do consumidor.

A aparência visual pode ser influenciada de várias maneiras e existem certas características que são mais visíveis pelos consumidores. Para além do formato do produto, outro fator que influencia a aparência é o *embossing* que está relacionado com relevos e desenhos produzidos nos papéis, que afeta, naturalmente, a perceção visual dos consumidores.

## **2.2. Matérias-primas para a produção de papéis *tissue***

A qualidade do papel *tissue* é influenciada diretamente pelo tipo de fibra presente na sua composição, sendo que as dimensões e características destas fibras variam muito consoante a sua origem e o processo de produção a que são sujeitas (cozimento e branqueamento).

As fibras podem ter origem em madeira de folhosas (fibras curtas), ou resinosas (fibras longas), ou até mesmo em outras fontes vegetais (como exemplo, linho, algodão, bambu, bagaço de cana, entre outras) [20].

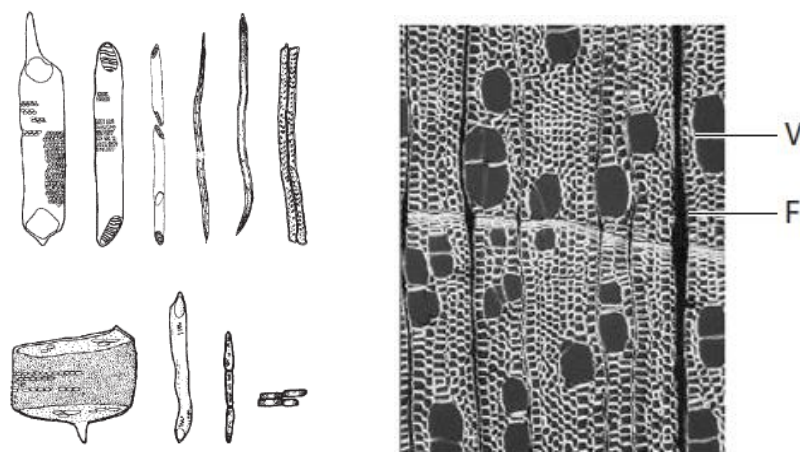
Para além da fibra virgem, pode ainda utilizar-se fibras secundárias (fibras recicladas). A sua utilização cresceu substancialmente nos últimos anos e continua a alargar-se [21], sendo os motores deste crescimento razões económicas e a pressão social

para a reutilização de recursos. As fibras recuperadas diferem das fibras virgens não só em termos das suas propriedades biométricas, como também da sua composição química e propriedades papelarias. Exemplo disto são as propriedades de resistência, bem como a absorção de água e as propriedades óticas que tendem a apresentar desvantagens relativamente às fibras virgens [6].

### 2.2.1. Folhosas (fibra curta)

As fibras utilizadas no fabrico de papel *tissue* são predominantemente fibras curtas, isto é, de madeira de folhosas. Este tipo de fibra tem propriedades que ajudam a desenvolver não só a suavidade, mas também a absorção, o *bulk* e a porosidade do papel *tissue* [6,22]. As fibras curtas mais utilizadas são as de eucalipto, sendo as de *Eucalyptus globulus* as mais comuns e que apresentam características muito vantajosas que levam à obtenção de pastas de boa qualidade [23,24]. Outras madeiras de folhosas largamente utilizadas na indústria são a Bétula e, mais recentemente a Acácia. Algumas espécies destas árvores mostram propriedades muito interessantes devido às diferenças que apresentam na sua composição química e morfológica [24–27].

Na Figura 2, encontram-se duas representações relativas às fibras de folhosas, uma em que se apresentam os vários tipos de fibras deste grupo de árvores e outra que revela um corte transversal de uma espécie pertencente ao tipo de árvores em questão.



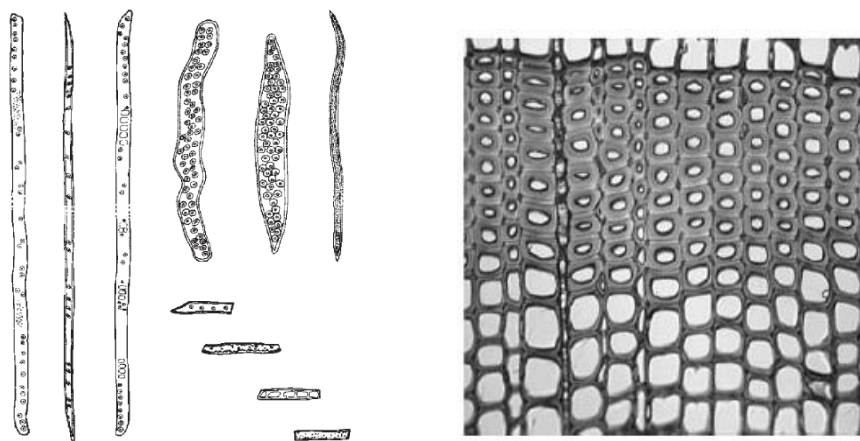
**Figura 2** – (à esq) Representação esquemática de fibras de folhosas, incluindo vasos, parênquima e traqueídeos; (à dir) corte transversal de uma folhosa (neste caso, Bétula). O alinhamento das fibras (F) é interrompido pelo desenvolvimento das células de vaso (V), sendo estes os elementos celulares mais característicos das folhosas. Adaptado [20].

### 2.2.2. Resinosas (fibra longa)

As fibras longas, sendo mais comuns as do género *Pinus*, mesmo quando presentes em pequenas proporções na mistura fibrosa, conferem absorção, alguma porosidade, mas

essencialmente resistência [2,16,22]. As fibras longas, apesar de não se utilizarem em grande quantidade, não deixam de ser necessárias, não só para conferir propriedades importantes para os produtos *tissue* como as resistências, mas também para contribuir para a *runnability* da máquina de papel. Para além das fibras de pinho, sendo a espécie *Pinus sylvestris* a mais importante da Europa [20], destaca-se também o abeto. Este género de árvore é mais comum nos países nórdicos, como a Suécia, sendo que a espécie mais largamente utilizada é a *Picea abies* [20].

Na Figura 3, encontram-se duas representações relativas às fibras de coníferas, uma em que se apresenta os vários tipos de fibras que a constituem e outra que representa um corte transversal de uma espécie pertencente ao grupo de árvores em questão.



**Figura 3** – (à esq) Representação esquemática de fibras de resinosas, incluindo traqueídeos e parênquima; (à dir) seção transversal de uma resinosa (neste caso, do género *Pinus*). Os traqueídeos apresentam-se alinhados uniformemente. Adaptado [20].

Assim sendo, os tipos de fibras utilizadas influenciam o tipo de papel a produzir. Sendo que consoante o género de papel *tissue* que se pretende, ter-se-á uma determinada formulação com percentagens específicas de fibra curta e de fibra longa. Estas percentagens irão aumentar na fibra curta se o pretendido são papéis mais suaves (como papel higiénico ou lenços faciais), e aumentarão na fibra longa se, pelo contrário, se pretendem papéis com mais resistência (como rolos de cozinha) [2,3,6].

Em conclusão, as características do papel irão estar diretamente relacionadas com as características das fibras utilizadas, sendo que cada uma possui uma morfologia e uma composição química diferente, contribuindo assim para uma determinada característica do papel. Desta forma, as propriedades papeleiras exigidas podem ser obtidas ou aperfeiçoadas através da seleção de fibras. Para uma melhor seleção destas, é portanto necessário conhecer as suas propriedades químicas (teor de hemiceluloses, teor de grupos

carboxílicos, viscosidade, entre outros), assim como a sua morfologia (comprimento, *coarseness*, *curl*, *kink* e teor de finos) [3].

### **2.2.3. Propriedades das fibras**

#### **2.2.3.1. Comprimento da fibra**

O comprimento da fibra afeta a qualidade do papel *tissue*, pois influencia as suas propriedades de resistência (ao rebentamento, rasgamento e tração) [10].

As fibras de maior comprimento conseguem estabelecer, individualmente, mais interações entre fibras, o que ajuda no desenvolvimento de resistências [8,10]. No entanto, apesar desta contribuição, as fibras longas podem gerar mais flocos aquando da passagem da suspensão de pasta na máquina de papel, o que pode contribuir negativamente para a formação da folha [28,29].

#### **2.2.3.2. Coarseness**

Este termo é largamente utilizado na fabricação de papel *tissue* e diz respeito ao peso por unidade de comprimento da fibra expresso em miligramas por 100 metros [30,31]. Sendo um parâmetro influenciado por diversos fatores como a espessura da parede da fibra, a largura e a densidade da mesma, não é um elemento que afete linearmente o bom desempenho do papel *tissue*. Assim, será mais correto utilizar este parâmetro na comparação entre fibras de espécies semelhantes. Se analisado isoladamente, em fibras de espécies muito diferentes, não será o melhor termo comparativo.

Desta forma, para uma análise mais completa, o *coarseness* poderá ser analisado em conjunto com outros parâmetros como o coeficiente de Runkel, a fração parede, o coeficiente de flexibilidade e o fator de Luce [23,32]. Todos estes fatores se relacionam entre si e estão associados à rigidez/flexibilidade e colapsabilidade das fibras, sendo todos calculados com base na espessura da parede da fibra, ou na relação entre diâmetro da fibra e diâmetro do lúmen. Portanto, quanto maior a importância relativa da parede, mais rígida é a fibra, o que influencia negativamente a sua conformabilidade e o contacto inter-fibras [23,33]. Assim, uma análise do *coarseness* realizada em conjunto com estes parâmetros resultará numa leitura e interpretação bastante mais abrangente e honesta dos resultados.

Para as fibras de eucalipto, por exemplo, onde o comprimento médio destas difere muito pouco umas das outras, a espessura da parede da fibra irá ter uma maior influência no valor do *coarseness* [3]. Assim, elevados valores de *coarseness* em pastas de eucalipto, e em pastas de fibra curta no geral, estão normalmente associados a fibras de paredes mais

espessas, que irão ser mais rígidas. Essas fibras menos flexíveis irão traduzir-se num papel com uma rede mais aberta e com ligações mais fracas entre as fibras. Desta forma, os papéis gerados por estas pastas serão mais porosos, volumosos e, conseqüentemente, mais absorventes e macios, sendo no fundo o que se pretende dos produtos *tissue* [6].

Por outro lado, relativamente à fibra longa o caso é diferente. O que se pretende desta fibra é o aumento da flexibilidade para o desenvolvimento de resistências (limitação da fibra curta) [34]. Assim sendo, serão mais vantajosas fibras longas com valores menores de *coarseness*, pois para valores mais baixos deste parâmetro obter-se-á fibras mais flexíveis, com maior mobilidade, contribuindo assim para o desenvolvimento de resistências e também para uma boa formação da folha.

Como referido acima, o *coarseness* tem uma grande influência na flexibilidade das fibras e, por conseguinte, na sua mobilidade. Para além de afetar o número de fibras na suspensão, afeta também a tendência das fibras para sofrerem deformações, o que influenciará a flexibilidade destas [30].

Além do tipo de fibra, o tipo de madeira também influencia o *coarseness* da fibra. As madeiras de lenho juvenil possuem fibras mais finas e menos densas, enquanto as madeiras de lenho tardio possuem fibras mais grossas e densas, portanto com um *coarseness* maior [3].

### **2.2.3.3. Deformações**

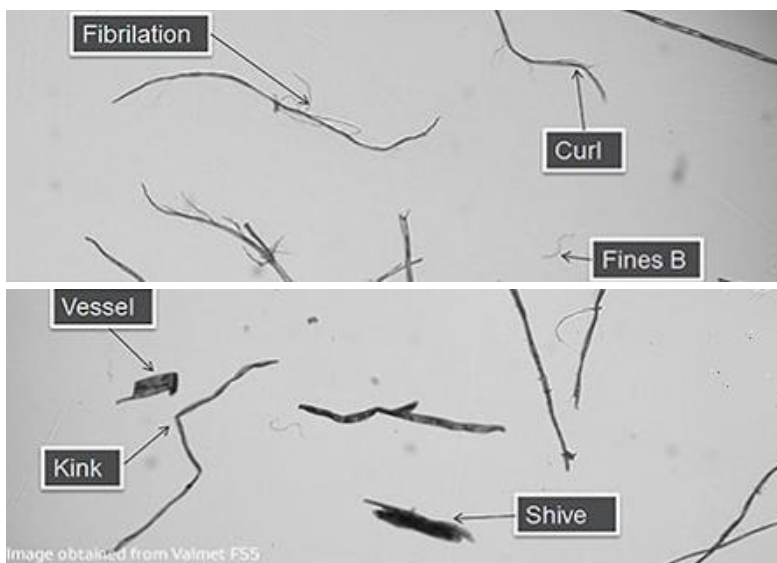
Existem diversas deformações presentes nas fibras que surgem ao longo do processo de produção, sendo o *curl* e o *kink* das mais comuns [36,37].

O *curl* está relacionado com a deformação na forma da fibra e pode ser explicado como a sua curvatura contínua, ou seja, o desvio da fibra à linearidade. O *kink* é definido como sendo a mudança brusca na curvatura da fibra e é contabilizado através do número de dobras na rede fibrosa ou através da média do ângulo que o *kink* faz na fibra.

As fibras ganham estas deformações quando sujeitas a tratamento mecânico, logo será de se esperar que estas aumentem ao longo do processo [3,13]. O seu aumento contribui para uma rede fibrosa mais aberta, havendo também menos ligações inter-fibra, logo menor resistência à tração. Por outro lado, uma rede fibrosa mais aberta contribui positivamente para o *bulk*, porosidade, absorção de água e suavidade. [3,10,28].

Para melhor perceção destas deformações, apresenta-se na Figura 4 uma imagem retirada de um analisador de fibras da Valmet [37], onde é possível visualizar estas

deformações que as fibras contêm, não só a sua curvatura, “Curl”, como também as dobras destas, “Kink”.



**Figura 4** – Imagem microscópica onde é possível visualizar algumas das deformações que as fibras sofrem. Adaptado [37].

#### 2.2.3.4. Teor de finos

O teor de finos, juntamente com as deformações das fibras (*curl* e *kink*), é bastante relevante para as propriedades papeleras das fibras. Os finos são definidos como sendo pedaços de fibras que possuem comprimentos menores que 0,2 mm, desempenhando um papel importantíssimo na ligação entre elas [21,39]. Na rede fibrosa, os finos preenchem os espaços vazios entre fibras, formando uma estrutura mais organizada e fechada, o que contribui para o aumento das ligações inter-fibras e diminuição do *bulk* [21,40]. Assim, uma pasta sem finos tem, naturalmente, fracas ligações entre as fibras e, consequentemente, valores de resistência mais baixos. Por outro lado, os finos retardam a desidratação da folha, devido à sua capacidade de retenção de água e capacidade de intumescimento [39,41], no entanto a folha não será tão porosa, o que contribui negativamente para a ascensão capilar.

Contudo, um excesso de finos pode originar problemas na remoção de água na máquina de papel e por conseguinte, maiores requisitos de secagem (mais custos energéticos).



## 2.2.4. Propriedades químicas

### 2.2.4.1. Hemiceluloses

As hemiceluloses são um dos principais constituintes da madeira, representando cerca de 20-35 % da sua massa seca [20]. São polissacarídeos que apresentam uma estrutura amorfa com cadeias curtas e ramificadas e são essencialmente constituídos por unidades de hexoses e de pentoses, podendo ainda integrar pequenas quantidades de ácidos urónicos e de deoxi-hexoses. No caso de hexosanas, a cadeia principal é constituída por unidades de hexoses (D-glucose, D-manose ou D-galactose), e no caso de pentosanas, por unidades de pentoses (D-xilose ou L-arabinose) [20,42].

Estes compostos são parte da matriz que une as nanofibrilas de celulose na parede celular, diferindo bastante entre fibras de folhosas e resinosas, não só em percentagem, como também em composição química. Enquanto nas resinosas são as galactoglucomanas as hemiceluloses mais abundantes (existindo também uma pequena quantidade de arabinoglucuronoxilanas), nas folhosas encontram-se principalmente glucuronoxilanas e, em muito menor escala, glucomanas [41]. A predominância das xilanas faz com que o teor de hemiceluloses nas folhosas possa ser estimado com grande aproximação ao valor real, quantificando simplesmente as pentosanas presentes. Assim, as fibras de folhosas apresentam maior percentagem de pentosanas, ao contrário das árvores de fibra longa em que as hexosanas aparecem em maior quantidade [25].

Estes polissacarídeos são de grande importância já que influenciam as características papeleras do produto final. Eles contribuem para o estabelecimento de ligações inter-fibras, o que influencia positivamente a resistência do papel à tração [3,18,43,44]. Para além disto, outro fator associado à importância das hemiceluloses está relacionado com o aumento das propriedades adesivas do *coating* sobre o *Yankee* ao qual o papel adere [3]. Uma boa adesão origina uma melhor crepagem do papel, o que por sua vez influencia propriedades como o alongamento ou a suavidade.

As hemiceluloses são também muito hidrofílicas, o que contribui positivamente para a capacidade de absorção das fibras, sendo que promovem a sua hidratação e intumescimento [13,42,45].

Por outro lado, com o excesso de teor de hemiceluloses na pasta, a suavidade da folha poderá ser comprometida. As hemiceluloses aumentam as interações inter-fibras, o que pode contribuir para uma redução do *bulk* da folha de papel (devido à tendência de uma rede fibrosa mais fechada), o que poderá influenciar negativamente a suavidade [12,45].

Posto isto, facilmente se conclui que para a produção de papel *tissue* é importante um equilíbrio quanto ao teor de hemiceluloses. Assim, este teor não deverá ser demasiado baixo para não comprometer o processo de crepagem, as propriedades mecânicas e a absorção de água do papel que são propriedades importantes para o papel *tissue*.

#### **2.2.4.2. Grupos carboxílicos**

Tal como o ter de hemiceluloses, também o teor de grupos carboxílicos é um parâmetro importante [45]. Estes grupos ácidos surgem na pasta de várias formas, são introduzidos durante o cozimento, por exemplo durante a degradação alcalina que produz grupos terminais de ácido carboxílico na extremidade reductora das cadeias de celulose e hemiceluloses. Podem também ser introduzidos durante o branqueamento, ou ocorrer naturalmente nas hemiceluloses [12,13].

Os grupos carboxílicos contribuem com os seus grupos hidroxilos para o estabelecimento de ligações entre fibras e água, proporcionando desta forma mais pontos de interação [42,47]. Os grupos carboxílicos auxiliam também as interações entre fibras e aditivos catiónicos, favorecendo assim a sua retenção [45].

#### **2.2.4.3. Viscosidade das pastas**

A viscosidade intrínseca das cadeias celulósicas está diretamente relacionada com o grau de polimerização das suas cadeias de celulose, isto é, o valor da viscosidade da pasta poderá ser indicativo do seu grau de degradação/despolimerização [12,49]. Geralmente, pastas que apresentem baixos valores de viscosidade são pastas que sofreram um processo de cozimento mais severo e, por essa razão, apresentam fibras mais degradadas, o que significa que perderam alguma da sua força intrínseca, influenciando negativamente a resistência à tração [44,50]. Aliado a este fator, e também em consequência de um cozimento mais severo, estas pastas apresentam normalmente um elevado teor de finos. Estudos efetuados a este parâmetro indicam que a perda de resistência mecânica da pasta é mais significativa abaixo de um determinado grau de viscosidade, sendo que diferentes autores ditam valores distintos e, no geral, pastas mais resistentes e de melhor rendimento têm maiores valores de viscosidade [12,44].

A viscosidade intrínseca não pode ser utilizada isoladamente para estimar o desenvolvimento das propriedades papeleiras, já que pastas com valores idênticos de viscosidade podem ter diferentes comportamentos devido a outras características como por exemplo, o teor de hemiceluloses [48].

## **2.2.5. Processo de produção de pasta**

A pasta pode ser produzida a partir de vários processos distintos, sendo que estes têm vindo a sofrer algumas alterações ao longo dos anos, de forma a tornarem-se cada vez mais económicos, eficazes e ecológicos [21,51].

### **2.2.5.1. Processo de cozimento da madeira**

Os processos comerciais existentes na etapa do cozimento podem ser mecânicos, termomecânicos, quimicomecânicos, semi-químicos e químicos [12]. Numa escala global, as pastas são, na sua maioria, produzidas através de processos de cozimento químico. Dentro deste tipo de cozimento tem-se o cozimento soda, o cozimento ao sulfito ácido e, o mais utilizado atualmente, o cozimento *kraft* (ou ao sulfato), encontrando-se estes descritos sumariamente de seguida.

#### **i. Cozimento soda**

O primeiro processo químico de cozimento alcalino de madeira foi o cozimento soda que tem este nome devido ao uso do hidróxido de sódio como agente de cozimento [12,21]. Porém, nem todas as matérias-primas podem ser utilizadas neste tipo de cozimento e, para além disso, este processo exibiu um elevado gasto de hidróxido de sódio, o que levou os fabricantes a tentarem melhorá-lo através de várias alterações que levaram, anos mais tarde, ao processo atualmente conhecido como *kraft* [21].

#### **ii. Cozimento ao sulfito ácido**

Pouco depois da descoberta do processo de cozimento soda, foi desenvolvido o cozimento ao sulfito ácido, sendo que, atualmente apenas cerca de 5,3 % da produção mundial de pasta química é obtida por este processo, pois devido a alguns problemas como o da limitação de espécies, ou até o do enfraquecimento das propriedades da pasta, foi amplamente substituído pelo processo *kraft* [21,49]. Porém, inicialmente, começou por ser o processo dominante sobre os restantes, visto que originava pasta com uma boa brancura e um baixo custo relativamente à utilização de produtos químicos aplicados.

Neste processo, utiliza-se uma solução de bissulfito e a esta adicionam-se bases, tais como bases de cálcio, magnésio, amónia ou sódio [47]. Os polissacarídeos da madeira, especialmente as hemiceluloses, têm alguma facilidade em degradar-se neste tipo de cozimento. Poderá existir alguma degradação da celulose, dependendo do tempo e das

condições de cozimento, no entanto, esta não é muito afetada em termos de estado físico, já que possui uma estrutura cristalina da celulose I [20,25].

### **iii. Cozimento kraft**

O cozimento *kraft* é o principal processo de cozimento, representando 89 % das pastas químicas e mais de 62 % de todo o material de fibra virgem [21]. É assim conhecido por ser o processo químico de cozimento dominante em todo o mundo, visto ser aplicável numa ampla variedade de espécies de madeira com uma regeneração bastante eficiente de químicos e energia, e com capacidade de produzir pastas com boa resistência [21,25]. Uma das desvantagens deste processo é a cor escura das pastas cruas. Porém, o desenvolvimento de técnicas de branqueamento de pastas onde se começou a utilizar outros compostos como o cloro e o dióxido de cloro permitiu obter pastas brancas de qualidade superior e consolidar a implementação do processo *kraft* [21].

Assim, no processo contínuo, as aparas de madeira são inseridas no digestor com o licor branco sendo esta solução constituída essencialmente por hidróxido de sódio, NaOH, e sulfureto de sódio, Na<sub>2</sub>S, que são os reagentes ativos na deslenhificação da madeira. O sulfureto acelera a deslenhificação e, conseqüentemente, o tempo necessário de exposição das aparas de madeira ao meio alcalino é menor, logo a degradação dos polissacarídeos é também menor, produzindo-se assim pastas de melhor qualidade [12,21,25,42]. O licor negro que contém o material dissolvido é extraído para, em seguida, ser tratado com a água da lavagem das pastas no circuito de recuperação [21].

#### **2.2.5.2. Branqueamento da pasta**

Depois do cozimento, obtém-se a pasta crua. Esta, já lavada, passa de seguida para o processo de branqueamento. Nesta fase, a pasta é sujeita a vários estágios onde os principais objetivos são a eliminação da lenhina residual e dos compostos cromóforos em etapas sucessivas, obtendo-se, após cada estágio, pastas cada vez mais branqueadas.

Alguns dos reagentes utilizados neste processo incluem o oxigénio ou até o cloro. No entanto, a utilização de compostos à base de cloro levanta problemas em termos ambientais (produção de compostos organoclorados) [21]. Estes problemas têm merecido particular atenção nas últimas décadas, o que levou à eliminação do cloro elementar do processo de branqueamento. Surgiram então as sequências de branqueamento livres de cloro elementar (ECF) e, mais recentemente, tem vindo a promover-se a utilização de sequências totalmente livres de cloro (TCF) [21], onde são utilizados oxidantes como o

oxigénio, o ozono e o peróxido de hidrogénio. Porém, estes agentes de branqueamento têm como desvantagem a degradação mais intensa dos polissacarídeos e consequentes perda de rendimento e prejuízo das propriedades das pastas. Assim, a produção de pasta ECF representa, atualmente, a maioria das pastas químicas branqueadas [21].

Já deslenhificada e branqueada, a pasta é então recebida na fábrica *tissue* podendo estar na forma de fardos (pasta seca) ou em suspensão (pasta *slush*). Caso a pasta seja recebida na forma de fardos, esta é desintegrada num *pulper* com água de modo a formar uma suspensão para alimentar a máquina de papel. De seguida, a pasta em suspensão segue para uma torre de espessamento onde é neutralizada com soda, seguindo depois para um tanque de mistura onde também é colocada a fibra longa em diferentes proporções, de acordo com a formulação pretendida. Esta preparação é necessária para garantir que a pasta está em condições adequadas para ir para a máquina de papel correspondendo assim às exigências. A suspensão de pasta passa também por refinação para o desenvolvimento das propriedades mecânicas, sendo que no caso da fibra virgem esta é levemente refinada, ao contrário da fibra reciclada que necessita de uma refinação mais intensa de forma a obter as propriedades necessárias [7,51].

## **2.3. Fabrico de papel *tissue***

Nos dias de hoje, a fabricação de papel inclui, de uma forma geral, as mesmas etapas do processo aplicadas durante séculos: preparação do material fibroso, formação da folha, prensagem, secagem, dimensionamento e uniformização. No entanto, grande parte dos detalhes deste processo têm vindo a sofrer alterações ao longo dos anos [49]. Cada etapa tem sido alvo de pesquisa e desenvolvimento para atender aos crescentes requisitos económicos e ecológicos, cada vez mais impostos.

As exigências do consumidor têm levado a indústria de *tissue* a uma procura cada vez maior de suavidade e absorção nos vários tipos deste papel, sendo que a suavidade pode ser aumentada não só pela seleção adequada de fibras, mas também pela escolha de aditivos e suavizantes e pelo tipo de tecnologia presente na máquina de papel [7,51].

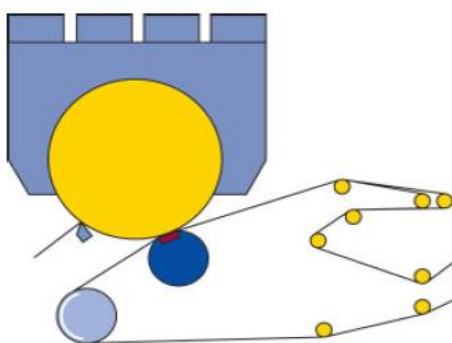
A pasta que é alimentada à máquina de papel é produzida a partir de madeira, sendo que podem ser utilizadas fibra de madeira virgem, reciclada ou uma mistura de ambas.

### **2.3.1. Máquina de papel *tissue***

A função da máquina de papel *tissue*, tal como nos diversos tipos de papéis, é remover a água da suspensão de fibras e formar a folha de papel [3].

As máquinas *tissue* detêm diferentes tipos de configuração de teia formadora, desde as Mesas Planas (Mesa de formação clássica de Fourdrinier) até as máquinas *Duoformer* e *Crescent Former*, sendo estas últimas as mais utilizadas em máquinas mais recentes [3,8]. Na seção de prensagem são mais utilizadas as prensas de sapata (*shoe press*) que têm vindo a substituir os rolos de prensagem. As máquinas *tissue* são mecanicamente mais simples quando comparadas à máquina de papel convencional, essencialmente na zona de secagem. Um dos objetivos dos fabricantes de *tissue* é ter um produto com elevado *bulk*, pelo que a prensagem na produção de *tissue* é mais suave. Já a secagem consiste, habitualmente, apenas num cilindro secador, ao contrário do que acontece na máquina do papel convencional, onde a secagem é realizada por vários cilindros [7].

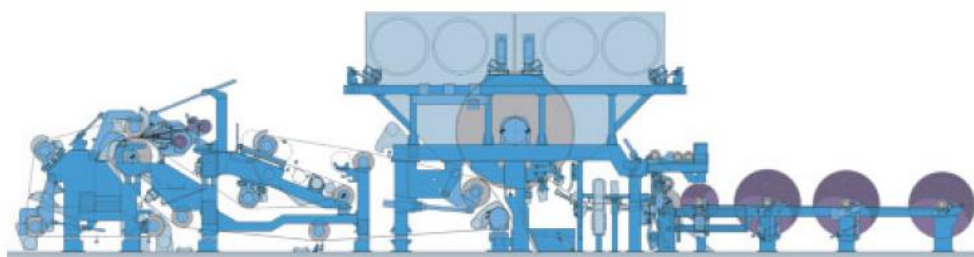
Primeiramente, a pasta fibrosa entra na caixa de entrada que tem como objetivo distribuir uniformemente a suspensão de pasta sobre a teia, evitando a formação de flocos e garantindo uma boa formação da folha. Após a zona de formação, o papel ainda húmido é transferido da teia para o feltro e segue para a seção de prensagem para remoção de mais água por prensagem suave da folha, antes de entrar para a zona de secagem. No entanto, muitas vezes, para produtos *tissue*, não existe uma seção específica de prensagem, já que um dos objetivos dos fabricantes é ter um produto de elevado volume, logo é desejável evitar a consolidação e as ligações entre as fibras da folha que ocorrem nesta seção. A zona de contacto entre a prensa e o cilindro *Yankee* (NIP) permite a prensagem da folha para remoção de água e, ao mesmo tempo a transferência da folha do feltro para o cilindro *Yankee* [7,51], como se pode observar pelo esquema da Figura 5.



**Figura 5** – Prensa em contacto com cilindro *Yankee* (NIP, a vermelho) [49].

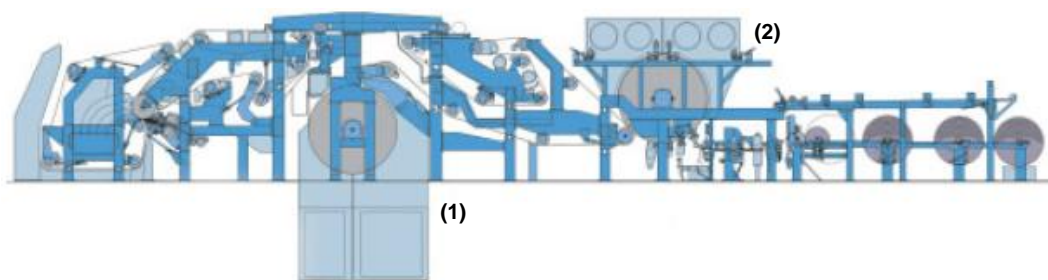
Como já foi referido, as seções de secagem de uma máquina *tissue* e uma máquina de papel convencional diferem drasticamente umas das outras. Assim, o mais usual, atualmente, é a instalação de uma ou duas prensas contra o cilindro *Yankee*, sendo que a utilização de apenas uma permite a obtenção de um produto de maior *bulk* e melhor

qualidade, uma vez que a folha sofre menos compressões mecânicas durante o processo de fabrico [49]. O cilindro *Yankee* é responsável pela secagem do papel através da condução de calor e através das capotas (ou *Hoods*) que se situam por cima do cilindro e realizam a secagem do papel por convecção [49]. O cilindro *Yankee* apresenta uma superfície externa extremamente polida, para conferir suavidade superficial ao papel. Apesar de no papel existir uma tendência natural para a adesão ao cilindro *Yankee*, devido à presença de finos, hemiceluloses e aditivos químicos, existe ainda a necessidade de aplicar alguns produtos sintéticos para melhorar esta adesão que influencia a qualidade da crepagem do papel [49]. Os aditivos aplicados à superfície do cilindro para conferir essa adesão são designados por *coating* ou revestimento do *Yankee*. Este revestimento tem uma função bastante importante na máquina de *tissue*, já que deve controlar a qualidade do processo de crepagem (à saída do *Yankee*), proporcionando uma aderência uniforme da folha no cilindro. Quanto melhor a adesão da folha ao cilindro, melhor será o processo de crepagem e, conseqüentemente, a qualidade do produto final [7,51]. Para melhor percepção da máquina de papel *tissue* convencional com o cilindro *Yankee*, encontra-se esquematizada na Figura 6 um exemplo desta.



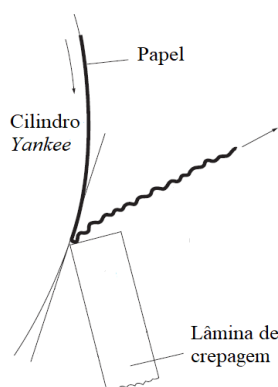
**Figura 6** - Esquema de máquina de papel *tissue* convencional com cilindro secador *Yankee* [49].

Para além da tecnologia de secagem convencional, existem ainda outras utilizadas na produção de papel *tissue*. Exemplo disso é a tecnologia *Through Air Drying* (TAD). Neste caso, na seção de secagem da máquina de papel encontra-se um cilindro TAD que envia ar quente através da folha, secando-a e preservando o seu *bulk* [50]. Após a passagem por este cilindro, o papel segue para um cilindro *Yankee*, tal como nas máquinas convencionais. Este processo aumenta consideravelmente o volume, a suavidade e a absorção do papel *tissue*. No entanto, o uso de energia no processo TAD é extremamente elevado em comparação com o processo convencional [8,51]. Na Figura 7 encontra-se esquematizada uma máquina *tissue* contendo os dois cilindros.



**Figura 7** – Esquema de máquina de papel *tissue* com um cilindro TAD (1) seguido de um cilindro *Yankee* (2). Adaptado [49].

Uma etapa fundamental na máquina de *tissue* é o processo de crepagem que é conhecido como sendo o processo no qual o papel sofre alterações estruturais quando é raspado do cilindro *Yankee* pela ação de uma lâmina de crepagem (podendo ser de aço ou cerâmica). Esta lâmina é pressionada contra o cilindro, promovendo o desprendimento do papel. Este, ao embater no papel, origina alterações na orientação das fibras (algumas fibras na direção de máquina mudam para direção *z*), e a formação de micro e macro rugas que formam o crepado do papel. Este processo contribui para propriedades como o alongamento, a suavidade, entre outras, sendo, portanto de extrema importância para a qualidade final do papel *tissue*. Assim, o seu controlo é fundamental para a eficiência da máquina, e portanto deve ter-se em atenção que existem alguns fatores que influenciam a crepagem, como a geometria da lâmina, a força desta sobre o cilindro *Yankee*, o tempo de uso da lâmina, os produtos químicos usados no revestimento do cilindro, entre outros [7]. Abaixo, na Figura 8, encontra-se esquematizado o processo de crepagem.



**Figura 8** - Figura esquemática do processo de crepagem. Adaptado [7].

O papel, após passar pela seção de secagem e ser crepado, dirige-se em seguida para a bobinadora, onde é enrolado em bobines. Estes rolos seguem posteriormente para o processo de transformação, onde são cortados em rolos menores para serem comercializados, ou cortados e dobrados em guardanapos, consoante o produto desejado.



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, foram analisadas no total dez pastas, sendo oito de fibra curta e duas de fibra longa, todas elas fibras virgens. Para um melhor entendimento, encontra-se na Tabela 1 a designação atribuída a cada pasta (de acordo com produtor), a sua origem (nacional ou estrangeira), tipo de cozimento e branqueamento a que foram sujeitas, bem como a espécie de fibras predominante. É de salientar que relativamente ao tipo de branqueamento distinguem-se dois tipos (ECF e TCF) e dentro do ECF, este pode ainda ser definido como ECF *light*, isto é, um processo de branqueamento onde se utiliza uma menor quantidade de dióxido de cloro tendo em conta a utilizada no ECF convencional.

**Tabela 1-** Designações atribuídas às pastas estudadas, bem como a sua origem, o processo de cozimento e de branqueamento a que foram sujeitas e a espécie de fibras dominante.

	PASTAS	Origem	Cozimento	Branqueamento	Espécie
Fibra curta	Navigator Cacia	Portugal (Navigator)	Kraft	ECF (D-Ep-D-D)	Eucalipto
	Celtejo	Portugal (Altri)	Kraft	TCF (O-O-Z-P-P)	Eucalipto
	Celbi	Portugal (Altri)	Kraft	ECF <i>light</i> (O-O-D <sub>H</sub> -P <sub>O</sub> -D-P)	Eucalipto
	Navia	Espanha (Ence)	Kraft	ECF <i>light</i> (O-D-E-D)	Eucalipto
	Ence	Espanha (Ence)	Kraft	TCF (O-O-Q-P <sub>O</sub> )	Eucalipto
	Caima	Portugal (Altri)	Sulfito	TCF (E-O-P)	Eucalipto
	Acácia	Indonésia (April)	Kraft	ECF <i>light</i> (O-D-Ep-D-D)	Acácia ( <i>Acacia mangium</i> )
	Botnia Nordic Birch	Finlândia (Metsä Fibre)	Kraft	ECF (D <sub>O</sub> -Ep-D-E-D)	Bétula
Fibra longa	UPM	Finlândia (UPM)	Kraft	TCF	Pinho
	Stora Enso	Finlândia (Stora Enso)	kraft	TCF (O-O-Q-P <sub>O</sub> )	Pinho

As amostras mencionas na Tabela 1 foram analisadas segundo os métodos seguidamente descritos.

#### 3.1. Determinação do teor de humidade das pastas

O teor de humidade foi determinado recorrendo à secagem na estufa a  $105 \pm 1$  °C, registando posteriormente a perda de massa da amostra antes e depois de seca. Inicialmente, pesou-se cerca de 1 g de pasta seca e levou-se à estufa durante algumas

horas. Depois desse tempo, arrefeceu-se a amostra durante cerca de 15 minutos num exsiccador e pesou-se. O teor de humidade (W) foi determinado pela Equação (1) e para cada pasta foram feitos três ensaios.

$$W(\%) = \frac{m_{amostra\ húmida} - m_{amostra\ seca}}{m_{amostra\ húmida}} \times 100 \% \quad (1)$$

## 3.2. Caracterização biométrica

### 3.2.1. Analisador de fibras

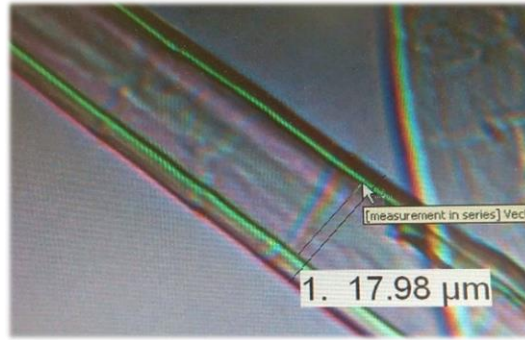
O equipamento utilizado foi o *Fiber Tester* (Lorentzen & Wettre) e consiste num instrumento para análise avançada de fibras. O equipamento mede, por análise de imagem 2D, uma grande variedade de propriedades das fibras, tais como o seu comprimento, a largura, o teor de finos, o fator de forma, o *coarseness*, entre outros. Para além disso, é capaz ainda de medir as deformações das fibras, tais como os *kinks* e, indiretamente o *curl*. Este último é calculado a partir da Equação (2), através do fator de forma dado pelo equipamento.

$$Curl (\%) = \left( \frac{100}{Fator\ de\ forma} - 1 \right) \times 100\% \quad (2)$$

Para cada pasta, foram feitas três medições, sendo o valor final de cada parâmetro a média dos três valores obtidos em cada uma.

### 3.2.2. Microscópio óptico

Para uma caracterização das propriedades biométricas mais completa, utilizou-se também a técnica de análise de imagem através do microscópio óptico recorrendo, neste caso, a um microscópio (Leitz Wetzlar) com um sistema integrado da Leica Microsystems, “IM500”. O método seguido é um método interno que mesmo apresentando algumas limitações, é bastante útil permitindo a observação cuidadosa das fibras de cada tipo de pasta. Foram realizadas 204 leituras para cada amostra, sendo que metade destas são relativas à largura da fibra e a outra metade à largura do lúmen da mesma. A partir da Figura 9 é possível visualizar um exemplo de uma medição a ser efetuada ao diâmetro da fibra e do respetivo lúmen.



**Figura 9** - Exemplificação de uma medição feita a partir do microscópio óptico.

De forma indireta, este método permite também obter o valor da espessura da parede da fibra, Equação (3), e de outros critérios que servem como termos comparativos entre pastas. São estes, a fração de parede, o fator de Luce, o coeficiente de Runkel e o coeficiente de flexibilidade. Estes termos são calculados através das Equações (4), (5), (6) e (7), respetivamente.

$$E_p = \frac{D_F - D_L}{2} \quad (3)$$

$$\text{Fração parede (\%)} = \frac{2 \times E_p}{D_F} \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{Fator de Luce} = \frac{D_F^2 - D_L^2}{D_F^2 + D_L^2} \quad (5)$$

$$\text{Coeficiente de Runkel} = \frac{2 \times E_p}{D_L} \quad (6)$$

$$\text{Coeficiente de flexibilidade (\%)} = \frac{D_L}{D_F} \times 100\% \quad (7)$$

onde  $E_p$  é a espessura da parede da fibra,  $D_F$  é o diâmetro da fibra e  $D_L$  é o diâmetro do lúmen da fibra, sendo que todos eles estão em  $\mu\text{m}$ .

### 3.3. Caracterização química

#### 3.3.1. Viscosidade das pastas

A viscosidade foi determinada de acordo com a norma SCAN-CM 15:88 [51] que permite a determinação da viscosidade de pastas celulósicas por solubilização numa solução diluída de cobre-etilenodiamina (CED).

Começou por se reduzir a amostra de pasta a pequenos fragmentos e pesar de seguida para um frasco, a quantidade indicada na tabela fornecida pelo método (Tabela 7, Anexo

C.1.). Foram feitos, pelo menos, dois ensaios para cada pasta e cada amostra foi colocada num frasco juntamente com 25 mL de água destilada e alguns fios de cobre, sendo que a quantidade de pasta usada varia consoante o valor esperado para a sua viscosidade. Os frascos foram colocados num agitador de braços durante o tempo necessário para garantir que a pasta se encontrasse totalmente desintegrada. De seguida, esta é dissolvida em 25,00 mL de solução CED de concentração 1 M e ao frasco adicionou-se uma solução de igual concentração (solução com 25,00 mL CED mais 25,00 mL de água destilada) até perfazer e ficar sem ar. Em seguida, os frascos são novamente agitados durante cerca de 30 minutos. Por fim, ajustou-se a temperatura do banho do viscosímetro a  $25,0 \pm 0,1$  °C, e com a ajuda de uma seringa, aspirou-se uma porção da solução em questão, deixando-a de seguida escoar, e mediu-se o tempo que esta demorava a percorrer a distância que vai da marca superior à marca inferior do viscosímetro, tendo sido este previamente calibrado. Foram feitas, no mínimo, 5 leituras para cada amostra.

A partir da determinação do tempo de escoamento de cada amostra,  $t_n$ , é possível calcular a sua viscosidade relativa,  $\eta_{rel}$ , através da relação demonstrada na Equação (7)

$$\eta_{rel} = h \times t_n \quad (7)$$

onde  $h$  representa a constante do viscosímetro, obtida a partir da calibração. Através da tabela fornecida pela norma, é possível ler-se, a partir do valor da viscosidade relativa, o valor do produto da viscosidade pela concentração da pasta,  $[\eta]C$ . Depois de calculada a concentração da pasta,  $C$ , determina-se o valor da sua viscosidade. O exemplo de cálculo encontra-se no Anexo C.1.

### 3.3.2. Teor de pentosanas

O teste em questão foi realizado segundo a norma TAPPI T 223 cm-10 [52] e tem como finalidade determinar o teor de pentosanas nas pastas celulósicas. Neste método, as hemiceluloses sofrem hidrólise ácida na presença de HCl, formando assim furfural a partir não só da xilose, mas de outras pentoses presentes na pasta. Este é posteriormente recolhido como destilado e doseado com o reagente orcinol-cloreto férrico para determinação colorimétrica.

Para este efeito, foram pesadas cerca de 2 a 3 g de amostra (dependendo da origem da pasta), tendo-se adicionado em seguida 20 g de NaCl e 100 mL de HCl 3,85 N e efetuou-se a destilação desta mistura para um balão em banho de gelo. Terminada a destilação, diluiu-se 5 mL do destilado sendo esta diluição variável consoante a origem

da pasta. Adicionaram-se 25 mL do reagente orcinol-cloreto férrico a 5 mL do destilado já diluído, manteve-se a solução durante uma hora num banho termostático a 25 °C e fez-se o volume do balão com etanol, deixando-o no banho por mais uma hora. Por fim, leu-se a absorvância das soluções num espectrofotômetro UV-Visível a 630 nm, utilizando como branco uma solução de 5 mL de HCl 3,85 N que foi submetida ao mesmo tratamento que o destilado. Pela curva de calibração (ver Anexo C.2.), obteve-se a massa de pentosanas presentes na pasta, determinando-se posteriormente o seu teor a partir da Equação (8)

$$Pentosanas (\%) = \frac{m_{pentosanas}}{10 \times w} \quad (8)$$

onde  $m_{pentosanas}$  corresponde à massa de pentosanas presente na pasta, em mg, e  $w$  corresponde à massa da pasta seca utilizada, em g.

### 3.3.3. Teor de grupos carboxílicos

Este teste foi realizado segundo a norma TAPPI T 237 om-93 [53] tendo o objetivo de determinar o teor de grupos carboxílicos nas pastas branqueadas e deslenhificadas.

Começou por se pesar a pasta desintegrada ( $2,5 \pm 0,1$  g), sendo depois colocada, em duplicado, com 250 mL de uma solução de ácido clorídrico diluída (aproximadamente 0,1 M) durante cerca de 12 horas, de forma a garantir que todos os grupos carboxilos presentes se encontravam na forma protonada. Em seguida, a pasta foi filtrada e lavada com água destilada, até que o pH do filtrado igualasse o pH da água destilada. A pasta, já lavada, foi então pesada adicionando-lhe, de seguida, 50 mL de uma solução aquosa de bicarbonato de sódio-cloreto de sódio. Esta solução foi tapada e posta a agitar durante algumas horas. Após isso, foi filtrada para um kitasato lavado e seco e, por último, o filtrado foi por duas vezes titulado (25 mL em cada titulação) com uma solução padronizada de ácido clorídrico (0,01 M) utilizando o vermelho de metilo como indicador. No entanto, à primeira mudança de cor, a solução foi fervida durante cerca de 1 minuto para libertar o CO<sub>2</sub>. De seguida, a titulação foi retomada terminando apenas quando a solução se alterou para cor-de-rosa e registou-se o volume gasto de HCl. Fez-se ainda uma outra titulação em que se pipetou 20 mL da solução de bicarbonato de sódio-cloreto de sódio para titular com o HCl 0,01 M e registou-se igualmente o volume de ácido gasto. O teor de grupos carboxílicos é calculado através da Equação (9)

$$Teor\ COOH\ \left(\frac{mmol}{100g}\right) = \left(b - a - \frac{C_w \times a}{50}\right) \times \left(\frac{50}{25 \times w}\right) \quad (9)$$

onde  $a$  é o volume, em mL, de ácido clorídrico (0,01 M) gasto na titulação,  $b$  é o volume, em mL, de ácido clorídrico (0,01 M) consumido na titulação do branco,  $C_w$  é a massa, em g, da água que estava na pasta depois da filtração e  $w$  é o peso, em g, da pasta seca.

#### **3.3.4. Açúcares neutros**

O teste efetuado aos açúcares neutros consistiu numa adaptação do método descrito pelo artigo de 1979 da revista *Analytical Biochemistry* [54].

Este teste, onde se pretende determinar a percentagem de açúcares, encontra-se essencialmente dividido em quatro fases, começando pela hidrólise de açúcares, seguindo-se a redução dos mesmos, depois a acetilação e, por fim, a análise por cromatografia gasosa. No Anexo A.1., encontra-se a descrição detalhada deste teste.

### **3.4. Drenabilidade das pastas**

A drenabilidade das pastas foi avaliada através do grau Schopper-Riegler (°SR), determinado segundo a norma ISO 5267/1 [55]. Os componentes principais do aparelho de medição do grau Schopper-Riegler são: uma câmara cilíndrica com cerca de 14 cm de diâmetro, no fundo da qual existe uma teia metálica; um cone de selagem dentro da câmara, sobre a teia; e um funil por baixo da teia, que termina numa secção cónica com um orifício central e um outro lateral, de diâmetro bastante superior.

Primeiramente, foi necessário fazer-se a preparação da amostra. Foram utilizadas sempre suspensões de pasta preparadas com água desmineralizada, com base na norma ISO 4119 [56], de forma a determinar a consistência da suspensão e portanto, qual o volume a usar em cada ensaio do Schopper-Riegler.

Para efetuar o ensaio utilizou-se uma suspensão com 2 g de pasta seca por litro de água e a temperatura desta foi medida, devendo estar a  $20 \pm 0,5$  °C. O cone de vedação foi colocado na posição de fechado e a proveta de leitura posta por baixo do orifício lateral. A suspensão de pasta ( $1000 \pm 0,5$  mL) é posta na proveta de medição. Depois de homogeneizada, é vertida na câmara cilíndrica e cerca de 5 segundos depois, é elevado o cone de selagem. Inicia-se assim o escoamento da água da suspensão através da teia. Se o escoamento é muito lento, como acontece quando a pasta está muito refinada e/ou o teor de finos é elevado, praticamente toda a água drena pelo orifício central, de menores dimensões. No entanto, se a drenagem é mais rápida, este orifício não consegue escoar toda a água que atravessa a teia e o excesso começa a sair pelo orifício lateral, sendo recolhido numa proveta de 1000 mL, graduada com uma escala de 10 mL. O grau de

Schopper-Riegler indicado nesta proveta é lido e, em seguida, é lida e registada a temperatura da amostra na proveta.

Fez-se duas determinações para cada amostra. No entanto, foi necessário fazer-se um terceiro ensaio quando a diferença entre as duas primeiras medições fosse superior a 4 %. Com os valores relativos aos dois ou três ensaios de cada amostra de pasta foi calculado um valor médio sendo em seguida corrigido, de modo a ter em conta a diferença entre a temperatura a que as leituras foram feitas e a temperatura recomendada pela norma ( $20 \pm 0,5$  °C). Assim, acrescentou-se ao valor obtido 0,2 °SR por cada °C a mais, ou vice-versa. O resultado final foi depois apresentado com uma aproximação de 0,5 °SR.

### 3.5. Índice de retenção de água (WRV)

O índice de retenção de água (*Water Retention Value*) foi medido segundo o método interno que segue a descrição dada por Georg Jayme [57]. Esta medição tem o objetivo de avaliar a capacidade de retenção de água nas fibras da pasta. Baseia-se numa centrifugação a uma velocidade de 7000 rotações por minuto de cerca de 2 gramas de pasta húmida durante 10 minutos. De seguida, a pasta já centrifugada é removida e pesada com exatidão à décima de miligrama. Por último, as amostras de pasta centrifugadas são postas a secar na estufa ( $105 \pm 2$  °C) para posterior determinação do peso seco da amostra. O ensaio é feito em triplicado e o índice de retenção de água é assim determinado segundo a Equação (10), correspondendo o valor final à média dos valores obtidos nos três ensaios

$$WRV (\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100 \% \quad (10)$$

onde  $m_1$  é o peso da pasta depois da centrifugação e  $m_2$  é o peso da pasta seca.

### 3.6. Preparação de folhas

Este método de preparação de folhas foi adaptado da norma ISO 5269-1 [58]. Preparam-se 15 g de pasta seca, hidratando-a durante cerca de quatro horas. De seguida, desintegrou-se a mesma num desintegrador, de maneira a determinar a consistência de acordo com a ISO 4119 [56]. Para tal, e sendo que o objetivo é a obtenção de folhas com uma gramagem de 20 g/m<sup>2</sup>, determina-se, utilizando o formador, o volume necessário da pasta em suspensão para obter folhas de 0,4 g. Determinada a consistência, prossegue-se para a formação das folhas com uma área de 0,02 m<sup>2</sup> cada, sendo que esta área corresponde a folhas com a gramagem pretendida. O formador utilizado - British Pulp

Evaluation Apparatus – simula o processo da máquina de papel, sendo que, neste caso, não se efetua a parte da prensagem, pois no papel *tissue* esta etapa é dispensável. No final, a folha é retirada da teia do formador com o auxílio do papel mata-borrão, sendo em seguida colocada na sala condicionada de forma a poder secar ao ar e mantém-se assim até se encontrar totalmente seca. Para cada pasta foram feitas cerca de vinte folhas e o procedimento seguido encontra-se esquematizado no Anexo B.4.

### 3.7. Propriedades papeleiras

#### 3.7.1. Gramagem, *bulk* e espessura

Foi necessária a determinação da gramagem, da espessura das folhas e, a partir do quociente destas variáveis, da sua densidade aparente. No entanto, em vez de usar a densidade, utiliza-se o seu inverso, o volume específico, vulgarmente designado por índice de mão ou *bulk*. A gramagem foi determinada através do quociente entre a massa de cada folha e a respetiva área respeitando a norma ISO 12625-6 [59] e a espessura e o *bulk* recorrendo à ISO 12625-3 [60].

#### 3.7.2. Resistência à tração

A resistência à tração foi testada segundo a ISO 12625-4 [61]. O método consiste em colocar a amostra entre duas garras, sendo que estas devem estar no mesmo plano e alinhadas de tal modo que mantenham a amostra nesse plano durante todo o ensaio. A amostra utilizada não deverá conter qualquer dobra, vinco ou anormalidade, de forma a não deturpar os resultados. Nos casos em que a amostra escorregou das garras ou quebrou dentro da área de fixação ou muito perto dela, os valores desses ensaios eram rejeitados e repetia-se o teste. O ensaio chega ao fim quando a amostra quebra pela ação da força que nela é aplicada e é dado o valor da força de rutura, *break*, em N. O equipamento utilizado encontra-se no Anexo B.5.

O índice de tração é então calculado através do quociente entre a resistência à tração e a gramagem, segundo a Equação (11)

$$\text{Índice tração}((N \cdot m)/g) = \frac{\left(\frac{break}{l}\right)}{G} \quad (11)$$

onde *break* é a força da rutura, em N, *l* corresponde à largura da amostra, em mm, e *G* corresponde à gramagem que está em g/m<sup>2</sup>.



### 3.7.3. Suavidade

A suavidade foi analisada num aparelho - TSA – *Tissue Softness Analyzer* – da marca Emtec (Anexo B.5.) segundo método interno. Este aparelho junta os dados de três parâmetros que têm uma maior influência sobre a sensação humana ao tato, sendo estes a suavidade das fibras à superfície (*softness*), a textura (*smoothness*) e a rigidez da folha (*stiffness*). O método de cálculo utilizado por este aparelho é um algoritmo que calcula o *handfeel* (HF), tendo em conta os três parâmetros anteriores juntamente com a gramagem e a espessura da folha [8,64]. Existem diversos algoritmos, sendo que cada um deles assume um peso diferente para cada parâmetro considerado para a suavidade. O algoritmo escolhido é, portanto, influenciado por vários fatores, como o tipo de amostra e também o público-alvo para que aquele produto é dirigido. Assim, tendo em conta que as amostras utilizadas se tratavam de folhas laboratoriais, o algoritmo utilizado foi o QA1. Foram feitas 5 leituras (5 folhas) para cada pasta.

### 3.7.4. Absorção de água - capilaridade de Klemm

Foi determinada a ascensão capilar recorrendo ao teste de Klemm, através de uma adaptação da norma ISO 8787 [63]. Este método consiste na determinação da ascensão capilar no papel, ou seja, consiste na recolha da altura a que se eleva um líquido numa tira de papel. Para isso, colocou-se a amostra com a sua extremidade inferior imersa em água (correspondendo este momento ao instante 0) e verificou-se qual a sua ascensão aos 10, 20, 30, 60, 180 e 300 segundos. Este ensaio tem de ser realizado numa atmosfera condicionada a uma temperatura de  $23 \pm 1$  °C e a uma humidade de  $50 \pm 2$  %. Foram feitas 5 leituras (5 folhas) para cada pasta, sendo que se considerou os valores médios para cada tempo (o equipamento utilizado encontra-se no Anexo B.5.).

### 3.7.5. Absorção de água por imersão

A absorção por imersão, ou teste do cesto, é um método usado para a determinação da absorvidade do papel *tissue*. Primeiramente foram preparadas folhas laboratoriais (seção 3.6.). De seguida, procedeu-se à realização do teste da absorção por imersão (adaptado da norma ISO 12625-8 [64]) que consistiu na colocação de uma quantidade específica de papel, aproximadamente 2 g, num cesto com determinadas dimensões e um peso de aproximadamente 3,0 g. O cesto é largado a uma altura de 2,5 cm da superfície da água destilada e conta-se 30 segundos a partir do momento que este fica imergido na água. Ao fim destes 30 s, o cesto é retirado e colocado a escorrer num suporte que garante uma amplitude de 30°, durante 60 s. Ao fim destes 60 s, o cesto é pesado de modo a

conseguir determinar a quantidade de água que o papel conseguiu absorver neste tempo. O teste foi repetido apenas 2 ou 3 vezes para cada amostra, devido à escassez de pasta (o equipamento utilizado encontra-se no Anexo B.5.).

### **3.8. Análise multivariável**

Foi efetuada uma análise multivariável aos dados obtidos nos diversos testes realizados, tendo como objetivo complementar o estudo já efetuado pelos testes anteriores, de forma a avaliar as relações existentes entre os parâmetros das pastas.

Para esta análise fez-se a distinção entre pastas de fibra curta e de fibra longa, analisando-as em separado, visto que apresentam características bastantes distintas entre elas. No entanto, como apenas foram estudadas duas pastas de fibra longa, não foi possível fazer a análise destas em separado, já que existiam apenas dois valores de cada parâmetro. Por esse motivo, efetuou-se por um lado, a análise apenas às pastas de fibra curta e por outro, a todas as pastas, tanto fibra curta como fibra longa. No entanto, a análise multivariável apresentada irá recair apenas sobre as pastas com origem de fibra curta que apresentam entre si um comportamento mais semelhante.

Para a análise multivariável realizada neste trabalho recorreu-se ao programa *The Unscrambler X*, versão 10.4.

#### **3.8.1. Análise PCA**

Na análise PCA (*Principal Component Analysis*) pretende-se estabelecer correlações entre as diferentes variáveis tendo como objetivo a redução da dimensionalidade, ou seja, modificar o conjunto de variáveis originais e transformá-lo num conjunto de menor dimensão [65].

#### **3.8.2. Análise PLS**

A análise PLS (*Partial Least Squares*) consiste no estudo de um conjunto de variáveis, podendo estas ser linearmente dependentes, através da redução a um conjunto de variáveis independentes [65]. Assim, é necessário designar uma variável dependente, sendo que, neste caso, foram designados três diferentes parâmetros que estão relacionados com as propriedades papeleiras e, sendo variáveis que dependem das características químicas e morfológicas da pasta, foram por essa razão consideradas. Deste modo, os parâmetros associados às propriedades papeleiras e que foram considerados foram a resistência à tração, a suavidade (*handfeel*) e a capilaridade.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O desenvolvimento deste trabalho dividiu-se em três partes, primeiramente na caracterização química e morfológica das pastas, de seguida, na preparação de folhas laboratoriais *tissue* (20 g/m<sup>2</sup>) e avaliação das propriedades papelarias das mesmas. Por último, realizou-se um estudo estatístico aos dados obtidos a partir de uma análise multivariável, de modo a melhor compreender e confirmar as relações existentes entre parâmetros.

### 4.1. Caracterização biométrica de pastas comerciais

Tendo os objetivos do trabalho presente, é importante o conhecimento das características biométricas de cada pasta em estudo, já que estas vão ter uma clara influência sobre as características do produto final. Para esta caracterização recorreu-se a dois métodos, um baseado na técnica de análise de imagens recolhidas através de um microscópio óptico e, por outro lado, a análise de fibras através do *Fiber Tester* da Lorentzen & Wettre, que mede variados parâmetros das fibras, tais como o comprimento médio da fibra, a sua largura, o teor de finos, o fator de forma (relacionado com o *curl*), o número de fibras por grama de pasta, o *coarseness*, o *kink*, entre outros.

Na Tabela 2 encontram-se representados alguns dos valores obtidos para as dimensões das fibras de cada pasta, nomeadamente, o comprimento, largura e espessura da parede, sendo esta última calculada através da Equação (3). Estão também representados alguns dos valores obtidos pelo *Fiber Tester*, como o número de fibras por grama de pasta, percentagem de finos e média de *kinks*. Por último, tem-se os valores relativos ao *curl*, calculados a partir da Equação (2). Este último parâmetro e o *kink* constituem deformações das fibras. É de realçar que todas as pastas de fibra curta são de eucalipto, com exceção da pasta Acácia e Bétula. Já as pastas de fibra longa (Stora Enso e UPM) são de pinho.

**Tabela 2** – Propriedades biométricas das fibras das pastas em estudo, nomeadamente, comprimento e largura das fibras, espessura da parede, número de fibras por grama de pasta, teor de finos, *kink* e *curl*.

	Fibra curta								Fibra longa	
	Celbi	Ence	Navia	Celtejo	Acácia	Bétula	Cacia	Caima	Stora Enso	UPM
Comprimento (mm)	0,75±0,00	0,80±0,16	0,82±0,00	0,66±0,00	0,72±0,00	0,93±0,00	0,79±0,00	0,66±0,00	2,10±0,01	1,87±0,01
Largura (µm)	18,0±0,1	18,6±0,0	18,7±0,0	17,7±0,0	17,4±0,1	22,4±0,1	18,6±0,1	18,0±0,0	29,1±0,1	29,2±0,1
Espessura de parede (µm)	5,1±1,2	4,6±1,3	4,9±1,4	3,9±1,6	3,2±0,8	4,4±1,2	4,0±0,9	5,0±1,5	6,0±2,3	5,6±2,3
Nº fibras/g pasta (× 10 <sup>-6</sup> )	23,1±0,1	17,0±0,1	15,4±0,1	20,9±0,1	25,9±0,1	11,7±0,2	18,7±0,1	21,2±0,4	3,3±0,0	3,6±0,1
Finos (%) (0,0-0,200 mm)	4,0±0,1	4,1±0,1	3,8±0,1	4,4±0,1	9,3±0,0	2,2±0,0	4,2±0,1	6,0±0,1	4,5±0,1	3,7±0,1
<i>Mean kinks index</i>	1,9±0,0	2,0±0,0	2,0±0,0	2,7±0,0	1,5±0,0	1,3±0,0	1,3±0,0	3,2±0,0	1,5±0,0	1,4±0,0
<i>Curl</i> (%)	12,4±0,1	12,7±0,1	12,7±0,1	15,3±0,1	9,6±0,1	9,8±0,1	9,2±0,1	17,9±0,1	18,6±0,1	16,1±0,1

Analisando os resultados da Tabela 2, verifica-se que os valores relativos ao comprimento das fibras estão dentro do esperado [20,25]. As fibras de folhosas apresentam comprimentos entre 0,66 e 0,93 mm, destacando-se as fibras da pasta Bétula com valores de comprimentos mais elevados. Nas pastas de fibra longa, obtiveram-se valores de comprimentos mais elevados, entre 1,87 e 2,10 mm, promovendo deste modo o desenvolvimento das resistências.

Analogamente, os valores obtidos para as larguras vão de encontro ao esperado [20,25], pois nas pastas de fibra curta, a de Bétula apresenta um valor superior e as fibras da pasta Acácia apresentam um valor dentro do esperado para o eucalipto. Já nas pastas de fibra longa, obtiveram-se larguras superiores às obtidas nas pastas de fibra curta.

Passando para a população fibrosa, há que referir que esta está relacionada com o *coarseness* [44], já que fibras com menor valor deste último parâmetro serão mais conformáveis, ocupando assim mais espaço, traduzindo-se num aumento do valor associado à população fibrosa. Esta relação é confirmada mais à frente com os valores do *coarseness*.

Por outro lado, existe ainda a necessidade de analisar as características que dizem respeito à forma da fibra, como o *curl* e o *mean kinks index*, que como já sabido pela literatura [13,37] assumem alguma importância para o papel *tissue*. Analisando os resultados obtidos (Tabela 2), verifica-se que as pastas Caima e Celtejo são as que apresentam maior valor de *curl* e *mean kinks index*. Estes dados significam maior potencial para desenvolvimento do *bulk* e, portanto, da suavidade. Em respeito às pastas

de fibra longa, verifica-se que a pasta Stora Enso apresenta um valor de *curl* bastante elevado, o que pode significar maior potencial para o desenvolvimento do *bulk*, consequentemente da suavidade.

Relativamente ao teor de finos de cada pasta, a partir dos valores da Tabela 2, verifica-se que a pasta Acácia tem um teor bastante elevado em comparação com as restantes. Este facto estará relacionado com condições de cozimento mais severas [66], o que origina fibras mais degradadas, sendo à partida, menos rígidas e, possivelmente com menor força intrínseca, perdendo alguma da sua rigidez estrutural (confirmado mais à frente com os valores da viscosidade).

Outra propriedade obtida na caracterização biométrica foi o *coarseness*. Este parâmetro é bastante utilizado na avaliação de pastas para o *tissue*, tendo uma grande influência em diversas propriedades papelarias (seção 2.2.3.2). Em conjunto com o *coarseness* foram também analisados outros parâmetros, tais como a fração parede, o fator de Luce, o coeficiente de Runkel e o coeficiente de flexibilidade. Estas propriedades foram calculadas, respetivamente, a partir das Equações (4), (5), (6) e (7).

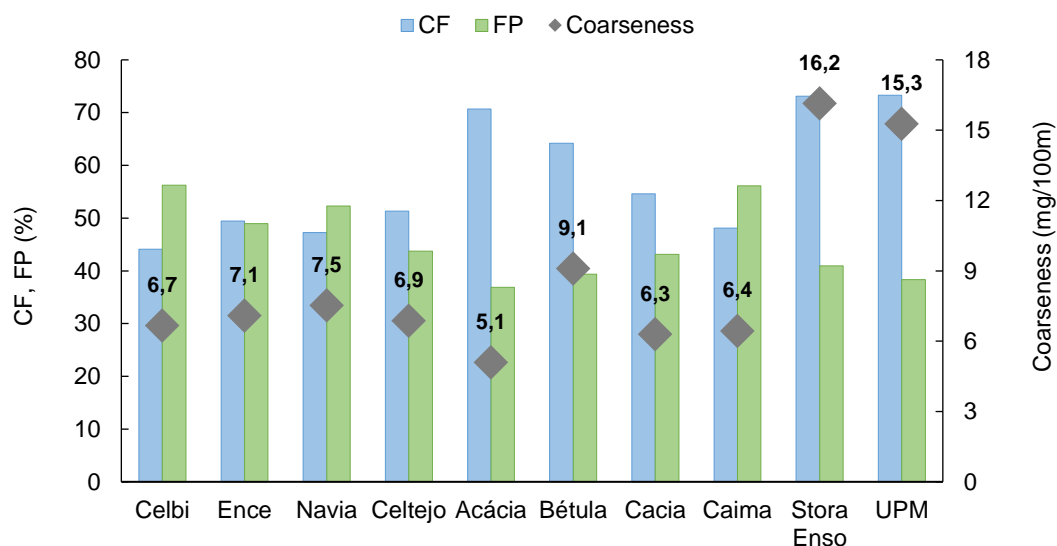
Os índices de Runkel e de Luce correlacionam-se entre si, estando diretamente relacionados com a espessura da parede, sendo, portanto, mais elevados para as fibras mais rígidas (com menor potencial de colapso). Por outro lado, tem-se o coeficiente de flexibilidade que será maior quanto maior for o diâmetro do lúmen da fibra, relativamente ao seu diâmetro (mais flexível será a fibra). A fração de parede está interligada com este último, já que relaciona a fração de parede da fibra relativamente ao seu total. Assim sendo, maior fração de parede, será indicativo de fibras mais rígidas.

Na Tabela 3 encontram-se representados os valores obtidos para cada pasta, relativamente aos parâmetros acima referidos.

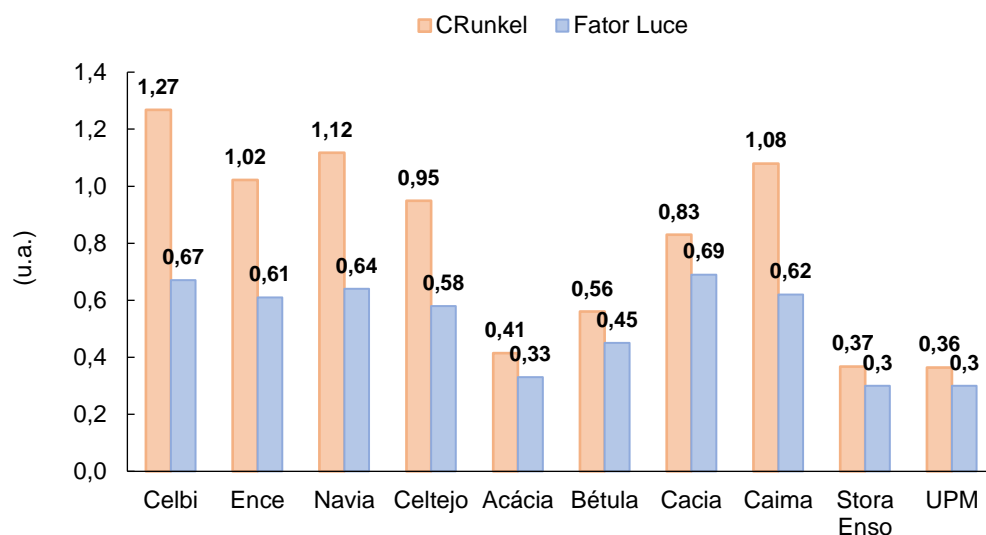
**Tabela 3** - Valores relativos à fração parede, *coarseness*, coeficiente de flexibilidade, coeficiente de Runkel e fator de Luce para cada pasta em estudo.

	Fibra curta								Fibra longa	
	Celbi	Ence	Navia	Celtejo	Acácia	Bétula	Cácia	Caima	Stora Enso	UPM
Fração parede (%)	56,2	49,0	52,3	43,8	36,9	39,4	43,1	56,1	40,9	38,4
<i>Coarseness</i> (mg/100 m)	6,7	7,1	7,5	6,9	5,1	9,1	6,3	6,4	16,2	15,3
Coeficiente de flexibilidade (%)	44,1	49,5	47,2	51,3	70,7	64,2	54,6	48,1	73,1	73,3
Coeficiente de Runkel	1,27	1,02	1,12	0,95	0,41	0,56	0,83	1,08	0,37	0,36
Fator de Luce	0,67	0,61	0,64	0,58	0,33	0,45	0,69	0,62	0,30	0,30

Por forma a facilitar a análise dos resultados expostos na Tabela 3, estes foram representados na forma de gráfico, estando expostos, na Figura 10, o *coarseness*, o coeficiente de flexibilidade (CF) e a fração parede (FP). Na Figura 11, encontra-se representado o coeficiente de Runkel e o fator de Luce.



**Figura 10** - Valores do coeficiente de flexibilidade, CF, e fração parede, FP, (eixo da esq.) e do *coarseness* (eixo da dir.), para cada pasta em estudo.



**Figura 11** - Valores do coeficiente de Runkel (CRunkel) e fator de Luce, para as amostras de pasta em estudo.

Para papéis *tissue*, e no que diz respeito à fibra curta, fibras rígidas terão mais potencial para formar estruturas mais abertas e deste modo com maior *bulk* (maior potencial de suavidade). Para tal, considerando apenas fibras de eucalipto, pretende-se fibras com maior *coarseness*, fração de parede, coeficiente de Runkel e fator de Luce, e

por outro lado, com menor coeficiente de flexibilidade. Analisando os gráficos, é possível concluir que as pastas Celbi, Caima e Navia serão aquelas que terão maior potencial de suavidade, pois são as que apresentam fibras mais rígidas. No entanto, também a pasta Ence apresenta resultados satisfatórios, devido aos valores relativamente elevados de coeficiente de Runkel e de fração parede (apesar de não serem os mais elevados), juntamente com um valor comparativamente alto do fator de Luce.

Por outro lado, as pastas Acácia e Bétula são as que apresentam fibras mais flexíveis, o que indica que estas pastas, possivelmente, exibem potencial para formar estruturas mais fechadas (menor *bulk*) e com menor suavidade.

Relativamente à fibra longa, os objetivos relacionados com o seu uso são diferentes, pois pretende-se com a sua adição desenvolver as propriedades de resistências e a *runnability* da máquina de papel (capacidade da máquina estar em operação sem quebras na produção). Assim sendo, a preferência sobre estas fibras irá recair nas mais flexíveis que apresentarão menor *coarseness*, fração parede, coeficiente de Runkel e fator de Luce, mas maior coeficiente de flexibilidade. Neste contexto, pretende-se fibras mais conformáveis, de modo a favorecer as ligações entre elas. Neste caso, as diferenças entre as duas pastas de fibra longa não serão muito significativas, apenas no valor de *coarseness* e na fração parede que são ligeiramente menores nas fibras da pasta UPM, pelo que esta poderá apresentar fibras mais flexíveis que as fibras da pasta Stora Enso.

## **4.2. Caracterização química das pastas**

Determinou-se ainda o teor de hemiceluloses presente nas pastas, sendo que estas têm uma enorme importância para a qualidade final do papel, como demonstrado na literatura [12,13,18,69]. Primeiramente, foi realizada a análise ao teor de pentosanas. No entanto, como o teor de hemiceluloses nas pastas de fibra longa não é contabilizado na totalidade por estas conterem elevado teor de hexosanas, como forma de complementar este estudo, realizou-se a análise ao teor de açúcares neutros presentes nas amostras de pasta. A percentagem de cada açúcar no total de açúcares presentes em cada pasta apresenta-se na Tabela 4.

**Tabela 4** – Percentagens de cada açúcar no total de açúcares presentes nas pastas em estudo.

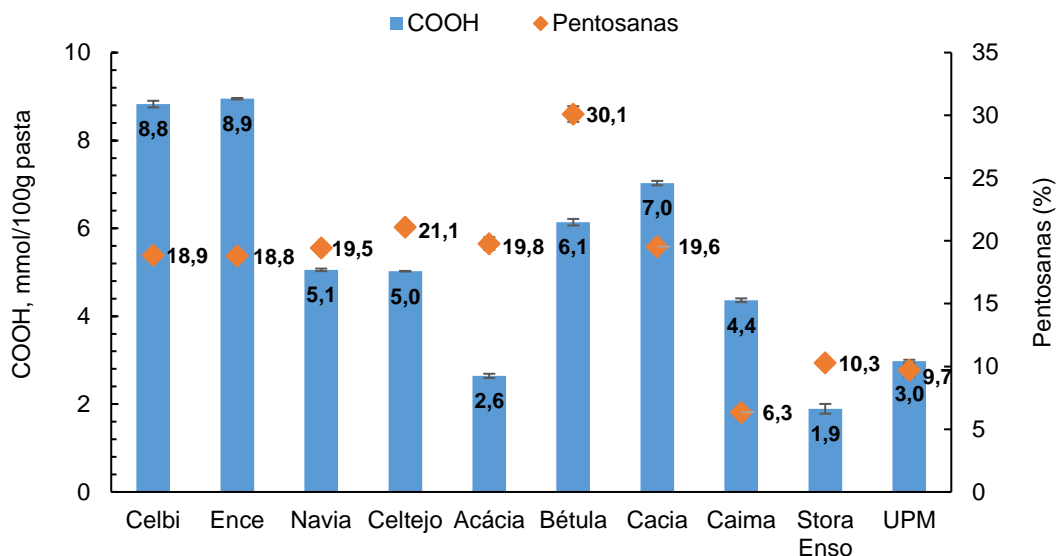
		Fibra curta								Fibra longa	
		Celbi	Ence	Navia	Celtejo	Acácia	Bétula	Cacia	Caima	Stora Enso	UPM
Pentoses	Rha (%)	0,0	0,5	0,0	0,2	0,0	0,0	0,6	0,0	0,5	0,0
	Ara (%)	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,4	0,0	0,9	0,0
	Xyl (%)	18,1	18,5	17,6	20,2	14,1	27,8	19,5	5,3	7,9	8,2
Hexoses	Man (%)	0,0	0,3	0,0	0,2	0,4	0,0	1,3	1,2	6,4	6,9
	Gal (%)	0,0	0,9	0,0	0,1	0,0	0,0	0,5	0,0	0,5	0,4
	Glc (%)	81,9	79,7	82,4	79,2	85,5	72,2	77,8	93,5	83,8	84,4

Analisando a Tabela 4, distinguem-se os dois tipos de açúcares presentes nas pastas, pentoses e hexoses. Em relação às pastas de fibra curta, distinguem-se as pastas de eucalipto das pastas de bétula e de acácia. Todas elas apresentam maioritariamente glucose, o que vai de encontro ao esperado, já que as glucuronoxilanas são as hemiceluloses mais abundantes nas folhosas. Observa-se que a principal diferença nas pastas de folhosas é que as de eucalipto (Celbi, Celtejo, Navia, Ence, Cacia, Caima) e a de acácia apresentam percentagens mais baixas de xilose em comparação com a pasta Bétula, o que sugere diferenças no teor de hemiceluloses das pastas de folhosas estudadas.

Nas pastas de fibra longa, destaca-se também a percentagem de glucose, e, ao contrário do que acontece nas pastas de folhosas, destaca-se ainda a percentagem de manose, o que já seria de esperar, sendo as galactoglucomananos as hemiceluloses mais abundantes nas resinosas [25,49].

Foi também determinado o teor de grupos carboxílicos. Estes atuam como pontos de interação com a água e outros aditivos, pelo que a sua determinação em conjunto com o teor de hemiceluloses é importante. Os resultados obtidos tanto para o teor de pentosanas como para o teor de grupos carboxílicos encontram-se representados na Figura 12.





**Figura 12** - Representação gráfica do teor de pentosanas (%) e do teor de grupos carboxílicos (mmol/100g pasta), obtidos para cada pasta.

Analisando o gráfico da Figura 12, relativamente ao teor de pentosanas, observa-se o baixo teor nas pastas de fibra longa (maior teor de hexosanas). Também na pasta Caima se observa um teor de pentosanas baixo, o que está de acordo com a baixa percentagem de xilose desta pasta em comparação com as restantes folhosas (Tabela 4). Será também importante relembrar que esta pasta é a única que é produzida através de um tipo de cozimento diferente (ao sulfito) que é responsável pela degradação das hemiceluloses desta pasta (seção 2.2.5.1. ii). Assim, este baixo teor de pentosanas irá contribuir para perdas na resistência (possíveis ganhos na suavidade). Destaca-se ainda a pasta Bétula por conter um teor elevado de hemiceluloses, o que está em conformidade com a análise de açúcares. Este teor elevado ajudará a proporcionar uma rede fibrosa mais fechada, tendo por isso uma influência positiva na resistência.

Em relação às pastas de fibra longa, conclui-se através da análise dos valores relativos não só ao teor de pentosanas, mas também à percentagem de açúcares neutros que a pasta da Stora Enso apresenta maior percentagem em termos de pentosanas. No entanto, a pasta UPM detém maior teor de hexosanas (constituindo estas a maioria das hemiceluloses das pastas de fibra longa). Posto isto, e juntando o facto de as fibras da pasta UPM serem um pouco mais flexíveis, por terem menor *coarseness* e fração parede (seção 4.1), poderá prever-se que a pasta UPM irá, à partida, ter maior potencial para o desenvolvimento de resistências.

Relativamente ao teor de grupos carboxílicos, destacam-se as pastas Ence e Celbi com os valores mais elevados. Tal facto, indica que as fibras destas pastas têm mais

pontos para interação com as moléculas de água, o que por sua vez irá influenciar de forma positiva a absorção de água por parte destas pastas. Por outro lado, a pasta Acácia apresenta baixo teor de grupos carboxílicos, sendo que, por essa razão, a absorção de água irá ser mais dificultada. Quanto à pasta Caima, e como já foi antes observado, esta tem um baixo teor de hemiceluloses, aliado a um teor também não muito elevado de grupos carboxílicos. Estes dois fatores aliados irão criar dificuldades na absorção de água por falta de pontos que estabeleçam interações intermoleculares com as moléculas de água.

É também de salientar que o teor de grupos carboxílicos não é diretamente proporcional ao teor de xilanas nas pastas branqueadas, mesmo em pastas da mesma espécie e com o mesmo tipo de cozimento, kraft, (consultar Anexo B.2.). Tal facto, indica que a sequência de branqueamento terá, possivelmente, efeito na oxidação de componentes da pasta, originando novos grupos carboxílicos.

A viscosidade das pastas foi também analisada, sendo este um parâmetro importante, já que é diretamente relacionável com o grau de polimerização da celulose, e consequentemente com a sua degradação e força intrínseca. Os valores obtidos encontram-se representados na Tabela 5.

**Tabela 5** – Valores de viscosidade (mL/g), registados para as amostras de pasta em estudo.

Viscosidade (mL/g)									
Fibra curta								Fibra longa	
Celbi	Ence	Navia	Celtejo	Acácia	Bétula	Cacia	Caima	Stora Enso	UPM
840±9	690±10	830±4	470±9	510±3	780±6	915±4	975±1	805±5	665±4

Analisando a Tabela 5, verifica-se que as pastas Caima e Cacia foram as que revelaram valores mais elevados de viscosidade, o que indica fibras menos degradadas. Por outro lado, as pastas Acácia e Celtejo apresentaram uma viscosidade demasiado baixa, indicativo de que as fibras estarão mais degradadas, possivelmente consequência de um processo de produção mais severo. Esta maior degradação das fibras influencia também a força intrínseca das mesmas. Neste contexto, um parâmetro que deve ser analisado em conjunto com a viscosidade é o teor de finos, visto que a sua ocorrência estará relacionada com a viscosidade e a severidade do processo de produção de pasta [68]. Esta relação é confirmada para o caso da pasta Acácia que apresenta um teor de finos bastante elevado, indicativo de um processo de produção de pasta mais severo. Na pasta Celtejo, esta relação não é tão visível, podendo a baixa viscosidade estar relacionada com uma maior degradação da pasta durante a etapa do branqueamento, pois esta engloba

estágios com o oxigénio e o ozono. Este processo não é tão seletivo, visto que o elevado potencial de oxidação torna estes reagentes propensos à despolimerização e degradação dos polissacarídeos da pasta [21].

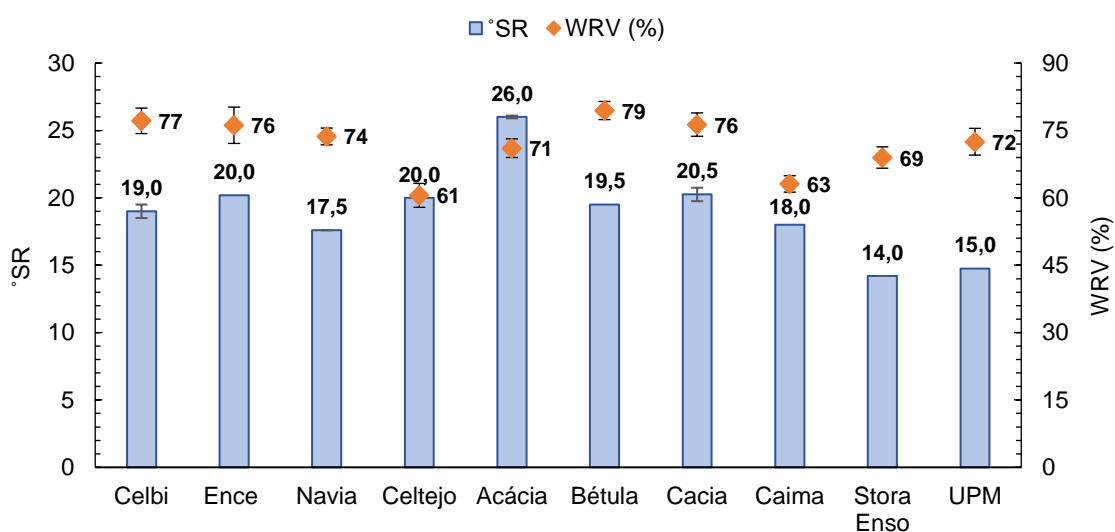
### 4.3. Drenabilidade (°SR)

O grau de Schopper-Riegler é uma propriedade bastante importante para o processo de produção de papel. Este parâmetro é indicativo da capacidade de drenagem da água, pela pasta em suspensão, o que influencia a formação da folha de papel, a prensagem e secagem da mesma [12]. A drenabilidade das pastas depende da resistência imposta pelas fibras à passagem de água, que aumenta com a refinação, devido à fibrilação das fibras, criação de finos e diminuição dos espaços para passagem da água. Adicionalmente, também a capacidade de retenção de água pelas fibras (WRV) influencia o °SR [7,12,44].

O grau de Schopper-Riegler foi analisado de acordo com o descrito na seção 3.4. Um grau elevado significa que a pasta tem pouca drenabilidade, ou seja, tem um escoamento lento devido normalmente ao facto de estar muito refinada ou de ter um elevado teor de finos. Apesar de a refinação ser um ponto importante para o processo e influenciar diretamente o °SR, neste trabalho e para os testes realizados, nenhuma amostra foi sujeita a refinação.

Outra variável importante para o processo é o índice de retenção de água da pasta, ou *Water Retention Value* (WRV), que mede a quantidade de água retida pelas fibras, quando submetidas a um processo de centrifugação.

Na Figura 13, encontram-se representados tanto os resultados de °SR como os de WRV, para cada amostra de pasta.



**Figura 13** - Representação gráfica dos valores do grau de Schopper-Riegler e WRV, para as amostras de pasta em estudo.

Em relação ao grau de Schopper-Riegler, é possível observar, através do gráfico da Figura 13, que de uma maneira geral, as pastas de fibra curta (à exceção da pasta Acácia) apresentam valores bastante aproximados ( $^{\circ}\text{SR}$  entre 18 e 20). Já nas pastas de fibra longa, Stora Enso e UPM, observam-se valores muito menores com o  $^{\circ}\text{SR}$  a variar entre 14 e 15. Estes valores mais baixos de  $^{\circ}\text{SR}$  são indicativos de pastas com maior drenabilidade. No caso destas, a existência de fibras mais compridas permite a formação de mais locais de passagem de água, o que se traduz numa melhor drenagem da mesma (baixo  $^{\circ}\text{SR}$ ).

A pasta Acácia destaca-se das restantes, apresentando um valor bastante elevado, o que é indicativo de pior drenabilidade. Este facto estará relacionado com a presença de fibras degradadas e elevado teor de finos, consequência de um processo de produção severo, tal como discutido anteriormente (discussão de resultados da viscosidade, Tabela 5, seção 4.2.).

Outro fator relacionado com a drenabilidade do papel é a capacidade de retenção de água pelas fibras (WRV). Analisando a Figura 13, observa-se que apesar de não existir nenhum valor muito destacado dos restantes, o mais elevado pertence à pasta Bétula, sendo esta a pasta que contém o maior teor de hemiceluloses. A composição química da pasta é, naturalmente, um dos fatores que tem influência no valor de WRV, já que determina a ligação da água às fibras [44]. Esta razão é também observável pela pasta Caima, pois sendo uma pasta com pouca presença de hemiceluloses, é natural que se obtenha um valor baixo de WRV, como se observa pelos resultados.

Em relação à pasta Acácia, tendo esta um elevado teor de finos, podia esperar-se que apresentasse maior valor de WRV, o que não sucedeu. Porém, há que relembrar que esta pasta apresenta um teor bastante baixo de grupos carboxílicos (Figura 12, seção 4.2.) o que vai obviamente dificultar as ligações intermoleculares da água às fibras, afetando negativamente o WRV. Já as pastas Celbi, Ence e Cacia (pastas com maior teor de grupos carboxílicos) foram das que apresentaram valores mais elevados de WRV, devido à existência de mais pontos de interação com a água.

Relativamente às pastas de fibra longa, apesar de na pasta UPM se ter obtido um valor mais elevado de WRV, tendo em conta os desvios, não se pode considerar que as duas pastas difiram muito uma da outra.

Por outro lado, é de salientar que a drenabilidade das pastas não estará necessariamente relacionada com o teor de grupos carboxílicos das mesmas. De facto, as pastas com maior teor destes grupos ácidos (Celbi e Ence) não tiveram maior  $^{\circ}\text{SR}$  e a pasta Acácia com o maior valor de  $^{\circ}\text{SR}$  não teve um teor elevado de grupos carboxílicos.

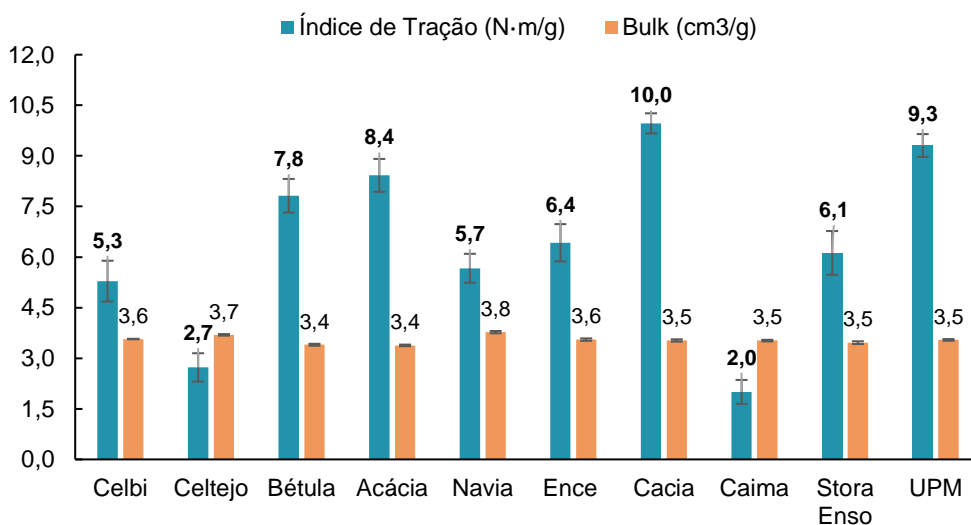
Assim, não foi encontrada uma clara correlação entre °SR e WRV e entre estes dois parâmetros e teor de grupos carboxílicos e de pentosanas (consultar Anexo B.3.).

#### 4.4. Propriedades papeleiras

As propriedades papeleiras de folhas laboratoriais *tissue* também foram analisadas, tendo em conta as normas ISO específicas para papel *tissue* (ISO 12625), tal como descrito na seção 3.7.

##### 4.4.1. Índice de tração

O índice de tração é um parâmetro importante, não só para a qualidade do produto, mas também para garantir a *runnability* da máquina de papel e uma transferência do papel no *converting* com qualidade. A resistência à tração depende da força intrínseca das fibras e das ligações entre estas. O *bulk* também é um parâmetro importante, relacionável com a suavidade e o índice de tração do papel. Os valores obtidos tanto para o índice de tração e *bulk* de cada amostra encontram-se representados na Figura 14.



**Figura 14** - Valores relativos ao índice de tração (N·m/g) para folhas de 20 g/m² preparadas a partir das amostras de pasta em estudo.

Analisando a Figura 14, observa-se que a pasta que demonstrou o valor mais elevado do índice de tração foi a pasta Cacia. Este valor estará, possivelmente, relacionado com a elevada viscosidade da pasta e, portanto, com a maior força intrínseca das fibras, que contribui positivamente para o desenvolvimento das propriedades mecânicas. Outras amostras de pastas que tiveram valores satisfatórios foram a pasta Acácia e a pasta Bétula. No caso desta última, é de relembrar o seu elevado teor de hemiceluloses e flexibilidade das suas fibras. Estes fatores contribuem para um maior estabelecimento de ligações inter-

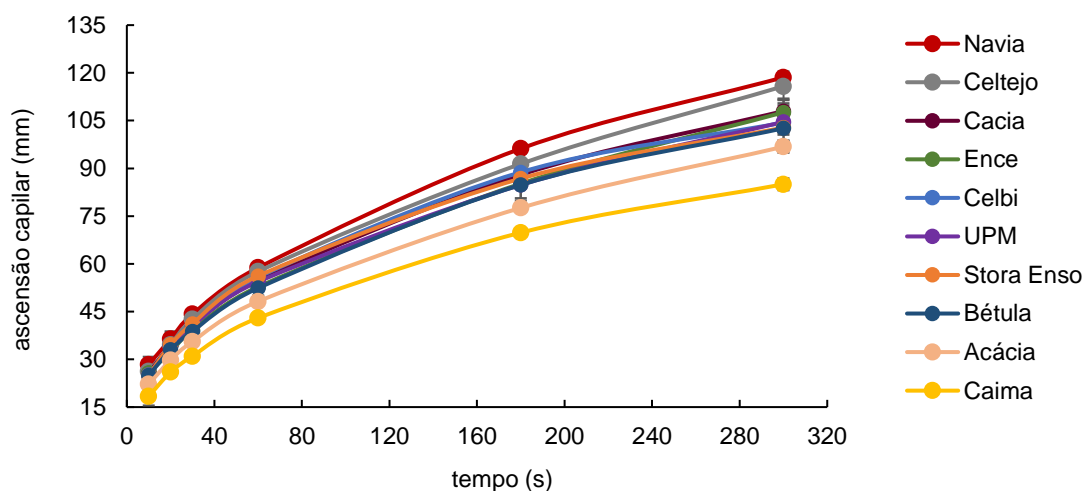
fibras e, conseqüentemente, uma influência positiva no índice de tração. Por outro lado, a pasta Acácia, como já foi discutido, apresenta fibras mais flexíveis e um elevado teor de finos, pelo que originará folhas com uma rede fibrosa mais fechada e com mais pontos de ligação entre fibras (relacionável com elevado °SR), o que explica o maior valor de índice de tração.

Destaca-se ainda a pasta Caima, sendo a que apresenta o menor valor de índice de tração. Este resultado estará relacionado com o facto de esta apresentar um teor de hemiceluloses mais baixo, o que afeta negativamente o estabelecimento de ligações inter-fibras, produzindo perdas a nível das propriedades de resistência.

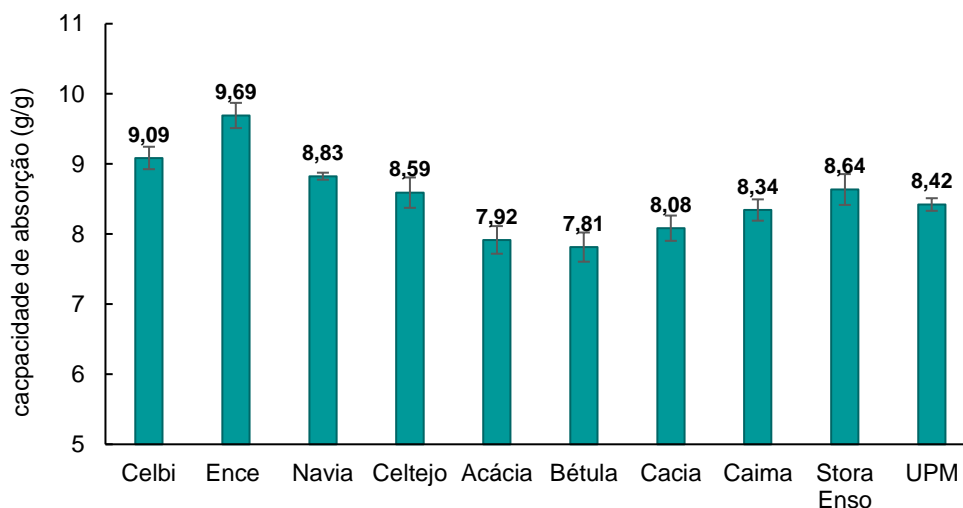
Por fim, relativamente às pastas de fibra longa, destaca-se a pasta UPM com um valor de índice de tração bastante elevado. Este, será devido ao elevado teor de hexosanas (em comparação com a pasta Stora Enso) e ao facto das fibras da pasta UPM tenderem a ser mais flexíveis.

#### 4.4.2. Absorção de água

A absorção de água é uma propriedade-chave para os produtos *tissue*. Assim sendo, esta propriedade deve ser cuidadosamente analisada. As propriedades de absorção de água foram testadas através de dois testes distintos. Primeiramente, determinando a ascensão capilar de cada amostra, utilizando o teste de Klemm, e por outro lado, efetuando o teste do cesto onde se pode observar a capacidade total de absorção de água pela amostra. Os valores obtidos para a capilaridade encontram-se representados na Figura 15, e na Figura 16 encontram-se os valores relativos à capacidade de absorção de água.



**Figura 15** - Representação gráfica da ascensão capilar de água (mm) de cada amostra, em função do tempo (10, 20, 30, 60, 180 e 300 s). As amostras exibidas são: Cacia (castanho), UPM (roxo), Stora Enso (laranja), Ence (verde), Celbi (azul), Caima (amarelo), Celtejo (cinzento), Bétula (azul escuro), Acácia (creme) e Navia (vermelho).



**Figura 16** - Valores obtidos para a capacidade de absorção de água das pastas em estudo.

Em relação aos dados da Figura 15, verifica-se que as pastas Navia e Celtejo (vermelho e cinzento, respetivamente) foram as que revelaram melhor *performance*. O valor da pasta Navia estará relacionado com a biometria das suas fibras, nomeadamente o seu *coarseness*, a elevada fração de parede e o baixo coeficiente de flexibilidade. Estas características contribuem positivamente para ganhos no *bulk* e uma rede mais porosa, o que levará a uma maior ascensão capilar. Por outro lado, a pasta Celtejo por ter um elevado teor de hemiceluloses, terá mais pontos de interação com a água e, portanto, maior ascensão capilar.

Contrariamente, as pastas Caima e Acácia (amarelo e creme, respetivamente) foram as que revelaram os piores resultados. No caso da pasta Caima, o seu baixo teor de hemiceluloses (percentagem de pentosanas) contribui para uma diminuição significativa de locais para interação com a água. Por outro lado, a pasta Acácia exhibe outras características que influenciam negativamente a capilaridade, incluindo fibras com um *coarseness* muito baixo (mais flexíveis), um elevado teor de finos e um baixo teor de grupos carboxílicos. Todos estes fatores contribuem para a formação de uma estrutura de fibras no papel mais fechada à passagem da água, e no caso do último fator, este contribui com menos pontos de interação com a água, originando perdas na ascensão capilar.

Como já foi referido, fatores que promovem uma melhor ascensão capilar incluem uma estrutura porosa favorável, juntamente com a existência de fibras que detenham uma boa afinidade pela água (afetada pelo teor de hemiceluloses e de grupos carboxílicos).

Por outro lado, passando aos resultados obtidos para a capacidade de absorção (Figura 16), verifica-se que estes diferem bastante dos resultados da ascensão capilar.

Relativamente à fibra longa, as duas pastas apresentam valores muito próximos. Já dentro das pastas de fibra curta, distinguem-se as pastas Ence e Celbi com os resultados mais elevados. Estas pastas para além de apresentarem fibras rígidas, são as que contêm maior teor de grupos carboxílicos, o que se irá traduzir num maior número de pontos de ligação com a água. O facto de estas pastas apresentarem fibras rígidas estará associado a um elevado volume de poros e, portanto, mais espaço para acomodar água. As pastas Navia e Celtejo (pastas com maior ascensão capilar) apresentam também uma capacidade de absorção elevada, sendo que as razões para estes valores serão as mesmas que foram apresentadas para a ascensão capilar. Para a pasta Navia, as razões prendem-se mais com a biometria das fibras (fibras rígidas que promovem ganhos no *bulk*, logo maior volume de poros). Por outro lado, a pasta Celtejo por ter um elevado teor de hemiceluloses terá mais pontos de interação com a água.

As pastas que apresentam os valores mais baixos são as pastas Acácia e Bétula, que por apresentarem fibras bastante flexíveis, irão ter uma rede mais fechada e, consequentemente, com menor *bulk*, logo baixo volume de poros, o que se irá traduzir em menos espaço para acomodar água.

Um valor interessante e que deve ser também notado é o da pasta Caima. Esta apresenta um valor intermédio (muito diferente do que se verificou na ascensão capilar onde esta pasta teve o valor mais baixo). A pasta Caima apresenta um teor bastante baixo de hemiceluloses (o que explica o valor da ascensão capilar). Em contrapartida, apresenta fibras rígidas e pouco flexíveis, o que vai ajudar a que esta pasta exiba uma rede com um *bulk* elevado, logo haverá ganhos significativos em termos do volume de poros, o que significa mais espaço para reter a água e, portanto, aumento da capacidade de absorção de água. Verifica-se com esta análise que, o facto de haver um aumento do volume de poros irá ter maior influência na absorção total de água do que na capilaridade.

Posto isto, e a partir dos resultados obtidos nos dois testes, verifica-se que existem diferenças entre eles, pois não é garantido que uma pasta que apresente uma elevada ascensão capilar, apresente também uma elevada capacidade de absorção e vice-versa. Verifica-se que as características químicas influenciam os resultados dos dois testes, porém, enquanto que na capacidade de absorção, o volume de poros (afetado pelo *bulk*) tem grande influência nos resultados, na ascensão capilar interessará antes a rede fibrosa, mais precisamente os canais serem mais ou menos estreitos, sendo que a ascensão do líquido é fortemente influenciada pela força da gravidade, o que não acontece no teste da capacidade de absorção de água. É por isso importante que os resultados de ambos os



testes sejam analisados em conjunto. Porém, há que ter em conta que no teste do cesto não foram realizados o mesmo número de ensaios que a norma indica, nem a quantidade indicada pela mesma devido à escassez de pasta e, portanto, estes resultados apresentam algum erro associado.

#### 4.4.3. Suavidade

A suavidade é um parâmetro essencial para papéis *tissue*, pelo que também esta característica foi analisada. O teste realizou-se a partir de um TSA que determina o valor da suavidade do papel *tissue* na forma de *handfeel*, HF. Para além deste valor, são também obtidos outros parâmetros, tais como o TS7 (relacionado com a suavidade superficial), o TS750 (relacionado com a lisura/rugosidade do papel) e o D (flexibilidade/rigidez do material). Estes valores encontram-se representados na Tabela 6, para cada amostra. Para uma análise mais facilitada, as pastas foram colocadas por ordem decrescente (em relação ao HF), para cada amostra.

**Tabela 6** – Parâmetros de suavidade, HF, TS7, TS750 e D (mm/N), determinados pelo TSA para cada amostra.

	Fibra curta								Fibra longa	
	Caima	Celtejo	Celbi	Navia	Ence	Bétula	Cacia	Acácia	Stora Enso	UPM
<b>HF</b>	86,9±3,1	81,7±3,3	77,5±1,7	76±1,5	70,5±2,4	66,6±3,1	65,7±2,5	38,8±5,3	75,8±2,4	69,3±2,3
<b>TS7</b>	12,0±1,6	14,3±1,7	16,5±0,9	17,2±0,8	20,1±1,3	22,2±1,7	22,7±1,3	36,6±2,8	17,6±1,3	20,6±1,2
<b>TS750</b>	12,6±1,1	12,8±1,4	13,3±0,8	15,7±1,2	16,1±2,3	20,4±0,7	18,7±1,6	22,9±2,8	14,8±1,1	18,9±0,8
<b>D (mm/N)</b>	1,7±0,1	1,5±0,0	1,3±0,1	1,3±0,0	1,2±0,1	1,2±0,1	1,2±0,0	1,2±0,0	1,4±0,1	1,3±0,1

Para comparar a suavidade entre as várias pastas, há que analisar essencialmente o valor relativo ao *handfeel* (HF), no entanto as outras variáveis também contribuem com informações importantes. Analisando os valores estimados da suavidade (HF) para cada amostra, é possível constatar que a pasta Acácia se destacou das restantes pela negativa, o que está de acordo com a sua caracterização. As fibras de Acácia por serem degradadas, flexíveis (pouco rígidas) e terem um elevado teor de finos, formaram uma estrutura mais fechada (menor *bulk*), o que contribui negativamente para a suavidade [7,10].

Por outro lado, a pasta Celtejo e, principalmente a Caima, destacaram-se com valores de suavidade elevados. Em relação a esta última, o baixo valor de hemiceluloses terá contribuído significativamente para a produção de uma estrutura com fibras menos ligadas entre si e, portanto, mais aberta (maior potencial de suavidade). Por outro lado,

considerando a caracterização química e morfológica de ambas as pastas, é possível observar que ambas tiveram os valores mais elevados em relação ao *curl* e *kink*, o que também contribui positivamente para o *bulk* e para o potencial de suavidade [10,13].

Outro fator que se poderá relacionar, será o menor valor de índice de tração. É sabido que normalmente propriedades de resistência e suavidade progridem em sentidos opostos, se um aumenta o outro tende a diminuir, pois os fatores que contribuem para o aumento da resistência (flexibilidade das fibras, teor de finos, entre outros) são os mesmos que contribuem negativamente para o *bulk* e para o potencial de suavidade. Assim, analisando mais detalhadamente os resultados para ambas as propriedades, facilmente se verifica esta relação. As pastas Cacia, UPM, Acácia e Bétula foram as que obtiveram os valores mais elevados de índice de tração e, simultaneamente, os valores mais baixos de suavidade.

Relativamente ao TS7, este está relacionado com a suavidade superficial, sendo influenciado pela presença de fibras na superfície da folha, na direção z. O TSA regista o barulho que as pás de cerâmica produzem ao passar pela superfície da amostra, sendo que quanto mais rígidas forem essas fibras, mais vibração as pás irão fazer, ou seja, a superfície será mais áspera (elevado TS7). Analisando os valores de TS7, verifica-se que a pasta Caima (maior HF) foi a que registou menor TS7 (menor TS7, mais suavidade superficial). Este valor sugere que as fibras no papel terão ligações mais fracas (de acordo com o discutido anteriormente). As fibras na direção z estarão mais desprendidas e com maior mobilidade, pelo que na passagem das pás do TSA, estas fibras não lhes causarão grande obstáculo, originando menor sinal e, portanto, menor TS7. O contrário se verifica quando se observa o valor que se registou para a pasta Acácia. As fibras desta pasta encontram-se mais presas à estrutura do papel, o que origina maior TS7.

O valor de TS750 está relacionado com a formação do papel e com a ocorrência de crepagem e *embossing*. As amostras analisadas foram sempre feitas no mesmo formador de folhas laboratorial e não foram sujeitas a processo de crepagem nem *embossing*, no entanto os valores associados ao TS750 para as amostras estudadas apresentam algumas variações significativas (não se encontrando dentro do erro), como as pastas Bétula, Cacia e Acácia que, por apresentarem valores mais elevados, se destacam das restantes. Os valores elevados do TS750 significam que estas pastas apresentam elevada rugosidade, o que contribui negativamente para o valor final de *handfeel*, já que nem lisura nem rugosidade em excesso significam maior suavidade. Estas três pastas onde se obteve maior valor de TS750, são também as que apresentam fibras mais flexíveis e, portanto,

com maior aptidão para formarem estruturas mais fechadas, e naturalmente com menor *bulk*, conduzindo a uma maior rugosidade, logo a valores mais elevados de TS750.

O TS7 e o TS750 são também reproduzidos em forma gráfica pelo equipamento TSA (ver Anexo B.6.). Por último, também se analisou o parâmetro D que está relacionado com a flexibilidade/rigidez do material. Este valor é determinado pela prensagem das pás do TSA na amostra que depois analisa o seu comportamento. Um maior valor deste parâmetro é obtido por um material mais flexível (maior *silknness*). Considerando novamente a pasta Caima que registou o maior HF, em termos do parâmetro D, esta obteve o maior valor. O valor elevado de D sugere uma estrutura mais maleável e flexível, o que estará de acordo com a estrutura mais aberta, menos densa (maior *bulk*) e compressível da amostra da Caima, já que as fibras desta pasta apresentam fracas ligações entre si, o que se traduz na estrutura mais maleável, e consequentemente no aumento do seu potencial de suavidade. Contrariamente, as pastas Cacia e Acácia apresentam os valores mais baixos deste parâmetro, e tendo em conta que são também as que apresentam as fibras mais flexíveis que conduzem a uma estrutura mais fechada, é natural que originem pastas menos maleáveis.

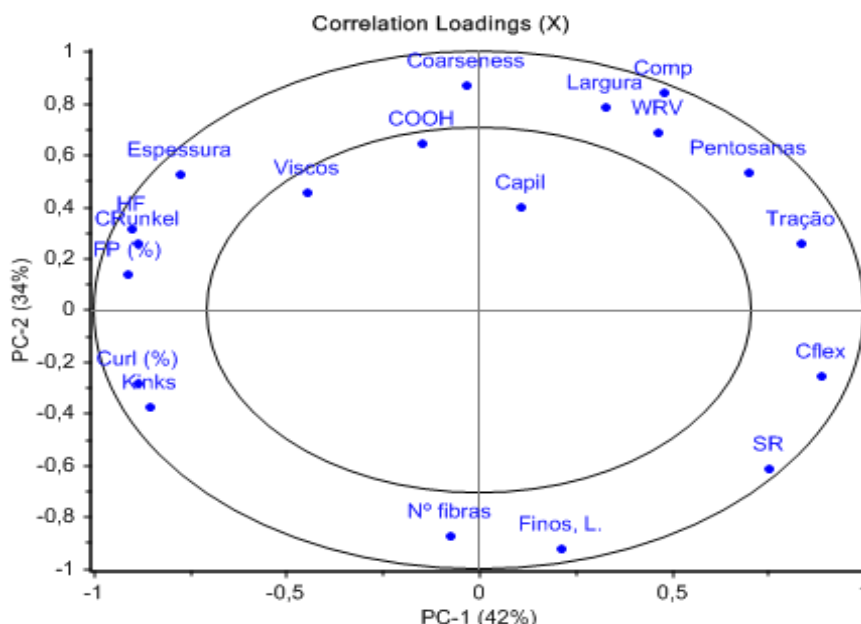
#### **4.5. Análise multivariável**

A análise multivariável tem vindo a ser utilizada para correlacionar características das fibras com as qualidades papelarias das pastas [70,71], podendo ser uma ferramenta bastante útil em vários estudos da indústria papelaria. É de salientar que foram analisadas apenas pastas de fibra curta, devido ao facto de apresentarem entre si um comportamento mais semelhante, tal como explicado na seção 3.8.

##### **4.5.1. Análise PCA das pastas**

Primeiramente, efetuou-se a análise PCA, onde se pretende estabelecer correlações entre as diversas variáveis do processo, modificando o conjunto de variáveis originais e transformá-lo num conjunto de menor dimensão. Deste modo, a partir do gráfico da Figura 17, *Correlation Loadings*, é possível determinar essas correlações com base na proximidade entre as variáveis [65]. Duas variáveis no mesmo quadrante apresentam, à partida, uma correlação positiva entre si, sendo essa correlação mais forte quanto mais próximas estiverem. Por outro lado, interessa também a distância de cada parâmetro relativamente ao centro, já que quanto mais próximas estiverem deste, menos confiável será a correlação, sendo preferível que todos os parâmetros se situem no espaço entre as

duas circunferências. No entanto, se surgirem em quadrantes opostos, as variáveis apresentam uma correlação negativa entre si, pois contribuem de forma contrária para os componentes principais, o PC-1 e o PC-2 [65]. Na Figura 17, é possível observar que estes componentes explicam 76% da variância total, sendo 42% explicado pelo PC-1 e 34% explicado pelo PC-2.



**Figura 17** - Representação gráfica das correlações obtidas entre os parâmetros avaliados através da análise PCA, sendo os parâmetros COOH (teor de grupos carboxílicos), Kinks (*mean kink index*), Finos, L. (teor de finos, %), Pentosanas (teor de pentosanas, %), Cflex (coeficiente de flexibilidade), CRunkel (coeficiente de Runkel), FP % (fração parede, %), Espessura (espessura da parede da fibra), HF (*handfeel*), Viscos (viscosidade), SR (grau de Schopper-Riegler), Tração (índice de tração), Capil (ascensão capilar), N°fibras (n°fibras por grama de pasta $\times 10^{-6}$ ), Comp (comprimento da fibra), Largura (largura da fibra) e Curl (%).

A partir da Figura 17 observam-se algumas correlações positivas que são apoiadas tanto pelo PC-1 como pelo PC-2:

1. Espessura de parede, coeficiente de Runkel, Fração de parede e *handfeel*: correlação apoiada pela literatura, visto todos estes fatores contribuírem para o aumento da rigidez das fibras, o que influencia positivamente o *bulk* e, consequentemente, o potencial de suavidade;
2. Teor de pentosanas e Índice de tração: correlação já esperada, pois a presença de hemiceluloses, neste caso pentosanas, nas pastas de fibra curta contribui positivamente para o estabelecimento de ligações inter-fibras, o que promove o desenvolvimento das propriedades de resistência;

3. WRV e Teor de pentosanas: correlação esperada, pois o teor de hemiceluloses na pasta contribui positivamente para a retenção de água pelas fibras (aumenta a afinidade pela água).

Outras correlações positivas podem ser estabelecidas, tais como o *handfeel* com o *curl* e *kink* das fibras, e também o índice de tração com o °SR e o coeficiente de flexibilidade. Porém, estas relações são apoiadas apenas pelo *Principal Component 1* (PC-1) e não pelo PC-2. No entanto, apesar de o PC-1 não explicar a totalidade das relações, explica a maioria, logo as correlações acima referidas são também válidas.

Existem também algumas correlações negativas, apoiadas tanto pelo PC-1 como pelo PC-2, nomeadamente:

1. Coeficiente de flexibilidade com Espessura, coeficiente de Runkel, fração de parede, *handfeel* e viscosidade: correlação já esperada, pois tanto a espessura da parede, como o coeficiente de Runkel e a fração parede estão relacionados com a rigidez das fibras, que varia contrariamente à flexibilidade das mesmas. No caso da rigidez, esta está também relacionada positivamente com a suavidade. Por outro lado, no que diz respeito à viscosidade, esta está correlacionada negativamente com a flexibilidade pois, por princípio, pastas com baixos valores de viscosidade (mais degradadas), serão pastas que contêm fibras com menor força intrínseca e mais flexíveis, tal como discutido anteriormente;

2. Índice de tração com *Curl* e *Kink*: correlação de acordo com o esperado, pois a presença de deformações nas fibras contribui para uma estrutura mais aberta, e como é sabido, o índice de tração é beneficiado por uma estrutura de fibras mais fechada e coesa.

#### **4.5.2. Análise PLS das pastas**

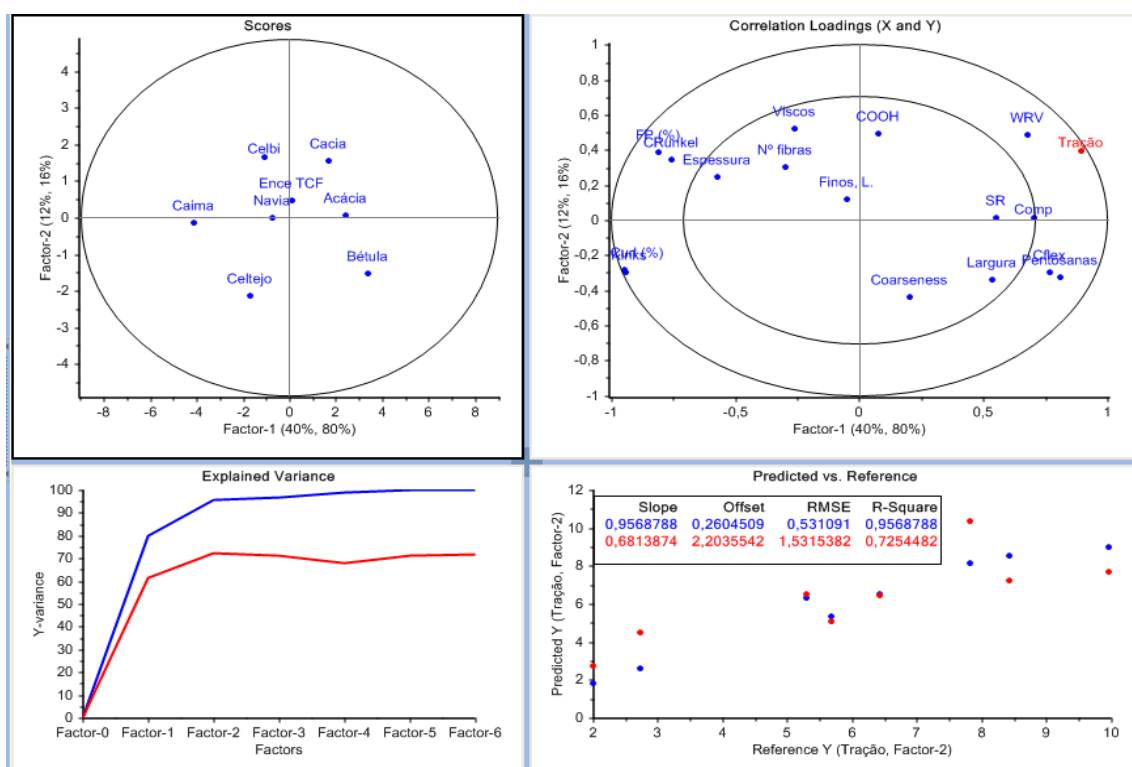
A análise PLS também foi realizada e consiste no estudo de um conjunto de variáveis, podendo estas ser linearmente dependentes, através da redução a um conjunto de variáveis independentes [65]. Assim, os parâmetros associados às propriedades papelarias e que foram considerados como variáveis dependentes foram o índice de tração, a suavidade (HF) e a capilaridade. A variável dependente aparece representada a vermelho nos gráficos intitulados *Correlation Loadings*.

Há que referir que a capacidade de absorção de água (resultados obtidos no teste do cesto) não foi considerada nesta análise multivariável, pois o teste foi adaptado da norma, não tendo sido seguido à risca, ou seja, foram utilizadas quantidades menores de pasta em

cada ensaio e apenas foram realizados dois a três ensaios para a mesma pasta (em vez de cinco) dependendo da quantidade disponível sendo, portanto, um teste com alguns erros associados.

#### i) Índice de tração como variável dependente

Por observação da Figura 18, verifica-se o fator 1 é capaz de prever 80% da matriz Y, sendo que o fator 2 apenas prevê 16% desta matriz, logo entende-se que as correlações sobre o eixo do fator 1 têm muito mais peso que as do fator 2.



**Figura 18** - Representações gráficas associadas à análise PLS considerando o índice de tração (Tração, a vermelho) variável dependente.

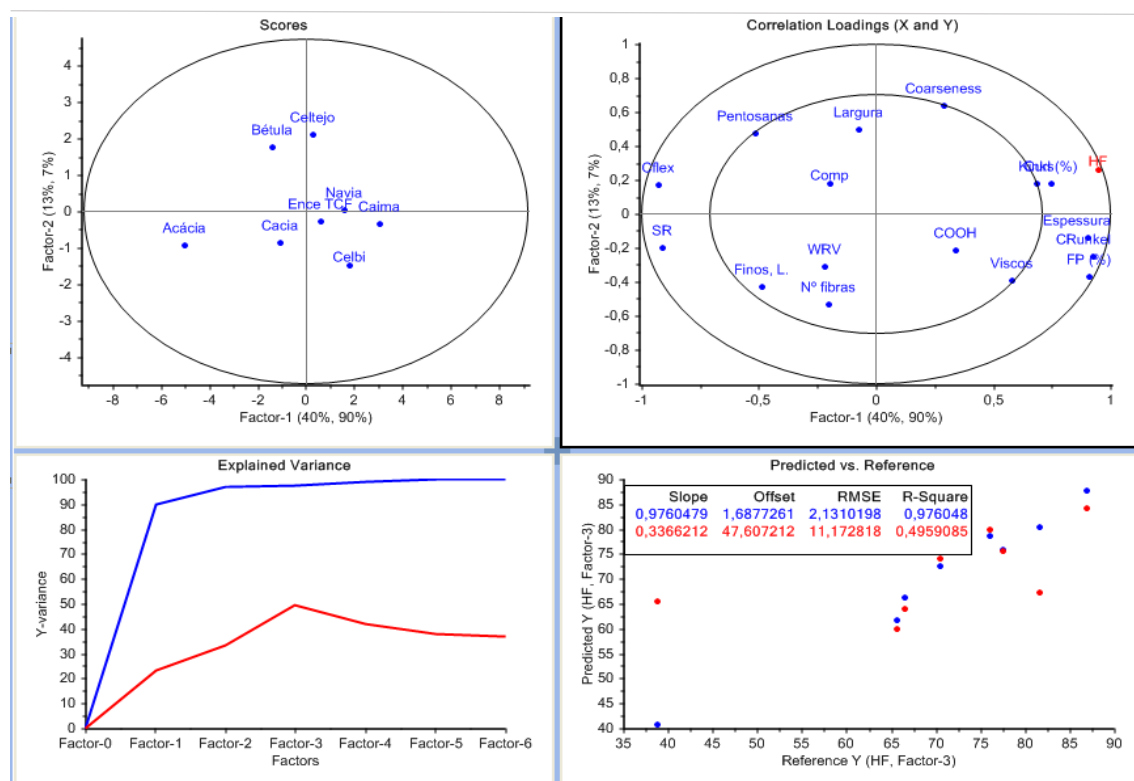
Na Figura 18, fazendo uma análise tendo apenas em conta o fator 1 (fator com mais peso nas correlações apresentadas), pode observar-se que a variável dependente (índice de tração), se correlaciona positivamente com o coeficiente de flexibilidade, o teor de pentosanas e o comprimento das fibras, sendo estes fatores já conhecidos pela sua influência positiva no desenvolvimento das propriedades de resistência. No entanto, outro parâmetro que se destacou com uma correlação positiva foi o WRV, o que está em conformidade, pois este parâmetro é influenciado não só pela composição química das fibras, mas essencialmente pela degradação/fibrilação das fibras e pelo teor de finos, sendo que estes fatores têm também a mesma influência positiva no índice de tração.

Por outro lado, a partir do fator 1, verifica-se que o índice de tração apresenta uma correlação negativa com a fração de parede, o coeficiente de Runkel, a espessura da parede, o *curl* e o *kink* das fibras. Estas relações vão de acordo com o esperado pois, como já foi referido, quanto mais flexíveis e colapsáveis forem as fibras, maior será o seu potencial para desenvolver as propriedades de resistências, devido à maior facilidade em estabelecer maiores áreas de ligação entre fibras.

Relativamente às restantes variáveis que não foram referidas, não é possível apresentar nenhuma relação que seja fiável, devido ao facto de estas se apresentarem mais próximas do centro.

## ii) Suavidade como variável dependente

Por observação da Figura 19, verifica-se o fator 1 é capaz de prever 90% da matriz Y, sendo que o fator 2 apenas prevê 7% desta matriz, logo entende-se que as correlações sobre o eixo do fator 1 têm muito mais peso que as do fator 2. Por outro lado, como se observa na Figura 19, no gráfico de baixo à esquerda, as retas de calibração e de validação têm um grande afastamento entre elas no fator 2, o que indica também que este não é capaz de traduzir as correlações entre os parâmetros de forma tão fiável como o fator 1.



**Figura 19** - Representações gráficas associadas à análise PLS considerando à suavidade (HF, a vermelho) variável dependente.

Por análise do gráfico *Correlation Loadings* e tendo preferivelmente em conta o fator 1 (fator com mais peso nas correlações apresentadas), pode observar-se que a variável dependente considerada, a suavidade (HF), se correlaciona positivamente com as deformações das fibras (*kink* e *curl*) e também com a rigidez das mesmas (espessura da parede, coeficiente de Runkel e fração parede), o que está em conformidade com o que discutido anteriormente.

Por outro lado, tendo também por base o fator 1, a suavidade apresenta uma correlação negativa com o coeficiente de flexibilidade (de acordo com correlações positivas com a rigidez das fibras) e também com o teor de pentosanas e teor de finos, o que seria de esperar, já que o aumento destes, ajuda a originar uma rede fibrosa com mais ligações inter-fibras e consequentemente, com menor *bulk*. Existe ainda uma correlação negativa da parte do grau de Schopper-Riegler (°SR). Um aumento do °SR está associado a um aumento das ligações inter-fibras (promovidas pelo aumento do teor de finos e de pentosanas), sendo que estas ligações inter-fibras influenciam negativamente o potencial de suavidade, logo facilmente se conclui que o aumento deste parâmetro de drenabilidade, poderá levar a uma diminuição do *handfeel*.

### **iii) Capilaridade como variável dependente**

Relativamente a esta variável, considerada nesta análise como dependente, não é possível retirar nenhuma conclusão, visto existir um grande afastamento entre as curvas de calibração e de validação, revelando assim que o modelo apresentado não é fidedigno (ver gráficos no Anexo B.7.).



## 5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

O papel *tissue* é um produto que tem vindo a apresentar cada vez mais relevância e destaque nas últimas décadas, sendo esta tendência crescente e, por essa razão, tem vindo gradualmente a ser alvo de mais estudos e investigações. As suas propriedades são muito importantes e dependem do tipo de matéria-prima utilizada no seu fabrico. Neste contexto, estas qualidades (propriedades papeleiras) vão depender da morfologia e composição química das fibras, sendo necessário estudar as características da estrutura fibrosa por forma a compreender melhor as dependências e as relações existentes entre cada parâmetro e a qualidade que se exige (suavidade, absorção, resistência, entre outras).

Como se observou, as pastas de fibra curta e de fibra longa exibem comportamentos bastante distintos, tanto química como morfologicamente. É necessário o conhecimento sobre cada tipo de fibra e para que são utilizadas na indústria de papel *tissue*, sendo que as de fibra curta têm o objetivo de conferir suavidade e absorção, parâmetros que são influenciados por fibras de maior *coarseness*. Por outro lado, as pastas de fibra longa são utilizadas com o objetivo de conferir resistência mecânica e *runnability* na máquina de papel, sendo por isso que, neste caso, são preferíveis as fibras de menor *coarseness*, de forma a obterem-se fibras mais flexíveis.

Relativamente ao potencial das pastas, observou-se que estas exibem um comportamento bastante distinto nos diversos testes realizados, consoante a sua origem e o processo de produção de pasta a que são sujeitas. As pastas de fibra curta onde se obteve maior índice de tração foram as pastas Acácia, Bétula e Cacia, tendo sido precisamente estas onde se obtiveram os piores valores de HF, mostrando assim o seu fraco potencial de suavidade. Estes resultados comprovam o que era já sabido, ou seja, a resistência e a suavidade progridem em sentidos opostos. Em relação à absorção de água, fizeram-se dois testes distintos, o teste de Klemm e o teste do cesto. No primeiro teste, onde se mede a ascensão capilar, as pastas onde se conseguiram melhores resultados foram, como seria de prever, as mesmas pastas onde se obteve maior potencial de suavidade (valor de HF), à exceção de uma, a pasta Caima. Esta tem um teor bastante baixo de hemiceluloses, o que vai obviamente prejudicar a ascensão capilar devido à falta de pontos de ligação à água, no entanto este baixo teor não terá qualquer influência negativa para a suavidade, tendo sido a pasta onde se obteve maior HF, considerando-se assim aquela com maior potencial de suavidade. Quanto ao teste do cesto, onde é determinada a capacidade total de absorção de água, as pastas onde se obtiveram maiores valores foram a Ence e a Celbi,

tendo sido as mesmas que apresentaram os teores mais elevados de grupos carboxílicos. Já as pastas Acácia, Bétula e Cacia foram as que exibiram os valores mais baixos, o que se deve ao facto de estas pastas terem fibras mais flexíveis, e por essa razão exibirem uma rede fibrosa mais fechada, logo menos porosa. Através da análise dos resultados obtidos para o teste de Klemm e para o teste do cesto, verificou-se que estes diferem bastante nos dois testes. Assim, facilmente se conclui que os resultados dos dois testes não são influenciados exatamente pelos mesmos fatores, apesar de estes estarem relacionados.

Para cada pasta, foram também efetuados os testes para determinar a drenabilidade ( $^{\circ}\text{SR}$ ) e a capacidade de retenção de água pelas fibras (WRV). Os resultados obtidos nestes testes estão em conformidade com os resultados da caracterização química e morfológica das pastas, e também das propriedades papeleiras de cada uma. Obtiveram-se os melhores valores de drenabilidade (menor  $^{\circ}\text{SR}$ ) para as pastas de fibra longa, UPM e Stora Enso. A pasta que apresentou pior drenabilidade foi a pasta Acácia, sendo este resultado já esperado, devido não só à sua estrutura fibrosa tão flexível, mas principalmente devido ao elevado teor de finos que ela apresenta (pasta muito degradada). Em relação ao WRV, este teste não apresentou valores muito variados entre as pastas, tendo-se destacado a pasta Bétula pela positiva, devido ao elevado teor de hemiceluloses e as pastas Caima e Celtejo foram onde se obteve os valores mais baixos deste parâmetro.

Por último, foi efetuada uma análise multivariável que mostrou ser um estudo muito interessante e capaz, não só de comprovar as relações já conhecidas entre os diversos parâmetros das pastas, como também de mostrar outras correlações que poderão ser muito interessantes de analisar mais pormenorizadamente, no futuro.

Como proposta de trabalhos futuros, existem muitos estudos que podem ser realizados tendo como princípio o presente trabalho e os resultados que nele se obtiveram. A refinação, por exemplo, não foi abordada neste estudo e é uma componente de grande importância, pois vai influenciar as características finais do papel, afetando a suavidade, a absorção de água e a resistência. Seria igualmente interessante estudar também pastas de outros mercados que têm vindo a destacar-se nesta indústria, como pastas da América do Sul ou de outros países da Europa como a Itália. Outro complemento importante seria um estudo à porosidade das pastas, sendo que este não pôde ser realizado devido à falta de equipamento. Por fim e numa próxima fase, poderia também efetuar-se um estudo semelhante ao atual, mas com misturas de pastas, de forma a aproveitar o melhor de cada uma, encontrando a melhor combinação para cada produto *tissue* pretendido, através da análise dos resultados obtidos para as propriedades papeleiras.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] «Tissue World Magazine». [Em linha]. Disponível em: <http://www.tissueworldmagazine.com/world-news/global>. [Acedido: 29-Nov-2017].
- [2] C. Foelkel, «Papéis Tissue para Finalidades Sanitárias Contendo Fibras Celulósicas de Pinus», *PinusLetter*, vol. 45, pp. 4–18, 2015.
- [3] A. Milanez, «Antena Tecnológica - Tissue Paper», Relatório Técnico, P&D-306/05, 2005.
- [4] «The Navigator Company». [Em linha]. Disponível em: <http://www.thenavigatorcompany.com/Institucional/Historia>. [Acedido: 16-Mar-2018].
- [5] «RAIZ - Instituto de Investigação da Floresta e do Papel». [Em linha]. Disponível em: <http://raiz-iifp.pt/instituto/>. [Acedido: 16-Mar-2018].
- [6] C. Foelkel, «As Fibras Celulósicas de Eucaliptos na Produção de Papéis Tissue de Elevados Níveis de Maciez e Absorção Introdução», *Eucalyptus Newsletter*, vol. 52, pp. 6–17, 2016.
- [7] J. Evans, J. Ayounquist, *Encyclopedia of Forest Sciences*, 1st ed. Amsterdam, Netherland: Elsevier Academic Press, 2004.
- [8] J. Kullander, «Evaluation of Furnishes for Tissue Manufacturing», Karlstad University, 2012.
- [9] J. Ruiz, V. M. Sacon, F. Henrique, P. Silva, S. Eichhorn, L. Bley, H. Sabel, W. Janssen, G. Eymin-Petot-Tourtollet, e M. Petit-Conil, «Pulp softness potential : a methodology to assess and compare pulps», *O Papel*, vol. 71, n. 3, São Paulo, pp. 31–45, 2010.
- [10] R. Trepanier, «Pulp Fiber Quality and the relationship with paper tissue properties», *Proceeding at the Tissue 2017 Conference & Expo*, 2017, pp. 1–4.
- [11] H. Ramires, R. . Oliveira, B. Rubini, B. Demuner, e P. Pavan, «Aumento da proporção de fibras de eucalipto na formulação de papéis tissue e avaliação de suas propriedades», *Proceeding at the 46th ABTCP International Pulp and Paper Congress*, 2013.
- [12] C. J. Biermann, *Handbook of pulping and papermaking*, 2nd ed. Corvallis, Oregon: Academic Press, 1996, ch. 2,3,6,21.

- [13] J. C. Roberts, *The Chemistry of Paper*. Cambridge, 1996, ch.1,4,5,6,7.
- [14] P. D. Beuther, M. W. Veith, e K. J. Zwick, «Characterization of Absorbent Flow Rate in Towel and Tissue», *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, vol. 5, n. 2, 2010.
- [15] H. Karlsson, *Fibre Guide – Fibre Analysis and Process Applications in the Pulp and Paper Industry*. Stockholm, Sweden: ABB Lorentzen & Wettre, 2006.
- [16] P. Guimarães, N. Figueiredo, M. Ferreira, «Effects of softwoods on the wet-web strength of E.Globulus bleached kraft based furnishes», *Proceeding at the 28th Eucepa Conference*, 2003, pp. 108–112.
- [17] D. V. Evtuguin e C. P. Neto, «Recent Advances in Eucalyptus Wood Chemistry: Structural Features Through the Prism of Technological Response», *Proceedings at the 3<sup>rd</sup> International Colloquium on Eucalypt Pulp*, pp. 1–12.
- [18] O. Anjos, A. Santos, R. Simões, «Efeito do Teor de Hemiceluloses na Qualidade do Papel Produzido com Fibra de Eucalipto», *Proceeding at the 5º Congresso Florestal Nacional*, 2004.
- [19] C. J. I'Anson, S.J., Sampson, W.W., Savani, S.J., Sevajee, «The influence of grammage on tensile properties of paper», *Proceeding at the 61st Appita anual conference and exhibition*, 2007, pp. 229–234.
- [20] G. EK, M. Gellerstedt, G. Henriksson, *Pulp and Paper Chemistry and Technology*, vol. 1. Stockholm, 2009.
- [21] H. Sixta, *Handbook of Pulp*. Lenzing, Austria, 2006, ch.1,4.
- [22] P. Kibblewhite, «Fibre influences on tissue quality», *Proceeding at the 2nd Eucalypt Colloquium Chile*, 2005.
- [23] M. Pirralho, D. Flores, V. B. Sousa, T. Quilhó, S. Knapic, e H. Pereira, «Evaluation on paper making potential of nine Eucalyptus species based on wood anatomical features», *Industrial Crops & Products*, vol. 54, Elsevier, pp. 327–334, 2014.
- [24] P. C. Pinto, D. V Evtuguin, e C. P. Neto, «Structure of hardwood glucuronoxylans : modifications and impact on pulp retention during wood kraft pulping», *Carbohydrate Polymers*, vol. 60, pp. 489–497, 2005.
- [25] E. Sjostrom, «Wood Chemistry fundamentals and applications». Academic Press, New York, 1981, ch.3,7.
- [26] N. P. Marinho, U. Klock, E. C. Lengowski, G. Inês, B. De Muñiz, E. Helena, e C. Zamarian, «Characteristics of the Kraft Pulp Extracted from Black-Wattle Species in Papermaking», *Floresta e Ambiente*, vol. 8087, n. 24, pp. 1–10, 2017.

- [27] A. Santos, O. Anjos, e R. Simões, «Avaliação da Qualidade do Papel Produzido com Fibra de Acacia spp.», vol. 13, n. 2, pp. 249–266, 2005.
- [28] O. Joutsimo, R. Wathén, e T. Tamminen, «Effects of fiber deformations on pulp sheet properties and fiber strength», *Paperi ja Puu – Paper and Timber*, 87 (6), Espoo, Finland, pp. 392–397, 2005.
- [29] B. Nordström e L. Hermansson, «Effect of fiber length on formation and strength efficiency in twin-wire roll forming», *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, vol. 32, n. 1, pp. 119–125, 2017.
- [30] C. J. Kerekes, Richard J. ; Schell, «Effects of fiber length and coarseness on pulp flocculation», *Tappi Journal*, vol. 78, n. 2, pp. 133–139, 1995.
- [31] *Coarseness of pulp fibers*. TAPPI T 234 cm-02, pp. 1–6, 2002.
- [32] J. Ohshima, S. Yokota, N. Yoshizawa, e T. Ona, «Examination of within-tree variations and the heights representing whole-tree values of derived wood properties for quasi-non-destructive breeding of *Eucalyptus camaldulensis* and *Eucalyptus globulus* as quality pulpwood», *Journal of Wood Science*, vol. 51, n. 2, pp. 102–111, 2005.
- [33] J. Fehr, R. Patt, e O. Kordsachia, «European hardwoods versus *Eucalyptus globulus* as a raw material for pulping», *Wood Science and Technology*, vol. 40, pp. 39–48, 2006.
- [34] M. B. Mark, Richard E.; Borch, Jens ; Habeger, Charles, Lyne, Ed., *Handbook of Physical Testing of Paper, Volume 1*, 2nd ed. New York, 2001.
- [35] J. d'A Clark, *Pulp Technology and Treatment for Paper*, 2nd ed. San Francisco: Ed.Miller Freeman Pub, 1985, ch.9.
- [36] D. H. Page, R. S. Seth, B. D. Jordan, e M. C. Barbe, «Curl , Crimps , Kinks and Microcompressions in Pulp Fibres - their Origin, Measurement and Significance», *Papermaking Raw Materials*, vol. 1985, pp. 183–227.
- [37] Valmet, «Valmet Fiber Image Analyzer», 2018. [Em linha]. Disponível em: <https://www.valmet.com/automation-solutions/analyzers-and-measurements/analyzers/fiber-image-analyzer-for-external-fibrillation-fiber-length-measurement/>. [Acedido: 29-Mai-2018].
- [38] E. Retulainen, P. Moss, e K. Nieminen, «Effect of fines on the properties of fibre network», em *Products of Papermaking*, 1993, pp. 727–769.
- [39] J. Sirviö e I. Nurminen, «Systematic changes in paper properties caused by fines», *Pulp & Paper Canada*, vol. 105:8, pp. 193–196, 2004.

- [40] V. Joseleau, Jean-paul, Billosta e K. Ruel, «Interaction between microfibrillar cellulose fines and fibers : influence on pulp qualities and paper sheet properties», *Cellulose*, pp. 769–777, 2012.
- [41] D. Fengel e G. Wegener, *Wood Chemistry Ultrastructure Reactions*. New York: Walter de Gruyter, 1984, ch.3,4,16.
- [42] A. Mokfienski, J. Colodette, J. Gomide, e A. Carvalho, «Relative Importance of Wood density and Carbohydrate Content on Pulping Yield and Product Quality», *Ciência Florestal*, vol. 18, n. 3, pp. 401–413, 2008.
- [43] J. d'A. Clark, *Pulp Technology and Treatment for Paper*, 2nd ed. S. Francisco: Miller Freeman Pub., 1985.
- [44] C. Foelkel, «The Eucalyptus Fibers and the Kraft Pulp Quality Requirements for Paper Manufacturing», *Eucalyptus Online Book & Newsletter*, vol. 8, 2007.
- [45] X. S. Chai, Q. X. Hou, e J. Y. Zhu, «Carboxyl Groups in Wood Fibers . 2 . The Fate of Carboxyl Groups during Alkaline Delignification and Its Application for Fiber Yield Prediction in Alkaline Pulping», *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 42, pp. 5445–5449, 2003.
- [46] Y. Zhang, B. Sjögren, P. Engstrand, e M. Htun, «Determination of Charged Groups in Mechanical Pulp Fibres and Their Influence on Pulp Properties», *Journal of Wood Chemistry and Technology*, vol. 14, n. 1, pp. 83–102, 1994.
- [47] D. Shiraishi, Nobuo and Hon, *Wood and Cellulosic Chemistry*, 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 2001, ch.1,2,5,8,25.
- [48] M. G. Carvalho, P. J. Ferreira, e M. M. Figueiredo, «Cellulose depolymerisation and paper properties in E . globulus kraft pulps», *Cellulose*, vol. 7, pp. 359–368, 2001.
- [49] H. Holik, Ed., *Handbook of Paper and Board*, 1st ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2006, ch.1,4,6.
- [50] Valmet, «Advantage Thru-Air technology», 2014. [Em linha]. Disponível em: [https://www.valmet.com/globalassets/media/downloads/white-papers/tissue/wpt\\_advantagethru-air.pdf](https://www.valmet.com/globalassets/media/downloads/white-papers/tissue/wpt_advantagethru-air.pdf). [Acedido: 03-Jun-2018].
- [51] *Viscosity in cupri-ethylenediamine solution*. Scandinavian Pulp, Paper and Board testing committee, 1998.
- [52] *Pentosans in wood and pulp*. TAPPI T 223 cm-10, p. 2010.
- [53] *Carboxyl Content Of Pulp*. TAPPI T 237 om-93, 1993.
- [54] R. R. Selvendran, J. F. March, e S. G. Ring, «Determination of Aldoses and Uranic

- of Vegetable Fiber Acid Content», *Anal. Biochem.*, vol. 96, pp. 282–292, 1979.
- [55] *Pulps -- Determination of drainability -- Part 1: Schopper-Riegler method*. ISO 5267-1, 1999.
- [56] *Pulps -- Determination of stock concentration*. ISO 4119, 1995.
- [57] G. Jayme, «Properties of Wood Celluloses: II. Determination and Significance of Water Retention Value», *Tappi J.*, vol. 41, n. 11, p. 180A–183A, 1958.
- [58] *Pulps -- Preparation of laboratory sheets for physical testing -- Part 1: Conventional sheet-former method*. ISO 5269-1, 2005.
- [59] *Tissue paper and tissue products -- Part 6: Determination of grammage*. ISO 12625-6, 2016.
- [60] *Tissue paper and tissue products -- Part 3: Determination of thickness, bulking thickness and apparent bulk density and bulk*. ISO 12625-3, 2014.
- [61] *Tissue paper and tissue products -- Part 4: Determination of tensile strength, stretch at break and tensile energy absorption*. ISO 12625-4, 2005.
- [62] emtec, «The TSA and its triumph in the tissue industry», 2018. [Em linha]. Disponível em: <https://www.emtec-electronic.de/en/the-tsa-and-its-triumph-in-the-tissue-industry.html>. [Acedido: 20-Mai-2018].
- [63] *Paper and board -- Determination of capillary rise -- Klemm method*. ISO 8787, 1986.
- [64] *Tissue paper and tissue products -- Part 8: Water-absorption time and water-absorption capacity, basket-immersion test method*. ISO 12625-8, 2010.
- [65] W. P. Gardiner, *Statistical analysis methods for chemists: a software-based approach*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1997, ch.8.
- [66] A. Muneri, «Kraft Pulping Properties of *Acacia mearnsii* and *Eucalyptus grandis* Grown in Zimbabwe», *Southern African Forestry Journal*, n. 179, pp. 13–19, 1997.
- [67] V. Gomes, D. Longue, J. Colodette, R. Ribeiro, e H. Braun, «Influência do conteúdo de xilanas na branqueabilidade, propriedades higroscópicas, físico-mecânicas e ópticas de polpas branqueadas de eucalipto», *Química Nova*, vol. 38, n. 2, pp. 221–226, 2015.
- [68] P. J. Ferreira, «Estudos de pastas kraft de *Eucalyptus globulus*: Características estruturais e aptidão papeleira», Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade de Coimbra, 2000.

- [69] R. P. Kibblewhite, R. Evans, e M. J. C. Riddell, «Handsheet property prediction from kraft-fibre and wood-tracheid properties in eleven radiata pine clones», *Appita Journal: Journal of the Technical Association of the Australian and New Zealand Pulp and Paper Industry*, vol. 50, n. 2, pp. 131–138, 1997.
- [70] I. Sisko, Marja ; Pfäffli, *Fiber Atlas: Identification of Papermaking Fibers*, 1st ed. New York: Springer Series in Wood Science, 1995, ch.3



## **7. ANEXOS**

### **A. Procedimentos laboratoriais**

#### **A.1. Procedimento experimental para a análise de açúcares**

Iniciou-se o procedimento com uma hidrólise com ácido sulfúrico da pasta, seguindo-se a derivatização dos açúcares libertados a acetatos de alditol.

##### **1º) Hidrólise**

Primeiramente, foram pesadas 10 mg de cada pasta num tubo de soviril (em duplicado) e adicionou-se 400 µL de ácido sulfúrico a 72 %. Deixou-se a reagir durante 3 horas à temperatura ambiente e de seguida, a amostra foi diluída com 4,4 mL de água destilada. Foi depois incubada a 100 °C por 2,5 horas e, de seguida, o hidrolisado foi guardado em gelo para posterior análise.

##### **2º) Redução dos açúcares**

Após o arrefecimento à temperatura ambiente, adicionaram-se 200 µL do padrão interno, 2-desoxiglucose (20 mg/mL). Neutralizou-se 1 mL da mistura com 200 µL de solução de NH<sub>3</sub> a 25 % e, em seguida, para reduzir os monossacarídeos a alditóis adicionaram-se 100 µL de solução de NH<sub>3</sub> 3 M contendo 150 mg/mL de NaBH<sub>4</sub>. A solução foi agitada e incubada a 30 °C durante uma hora. No fim, colocaram-se os tubos em gelo e 50 µL de ácido acético glacial foram adicionados por duas vezes, primeiramente para reagir, e depois para eliminação do excesso de NaBH<sub>4</sub>.

##### **3º) Acetilação**

Procedeu-se então à acetilação dos alditóis por adição de 0,45 mL de 1-metilimidazol e 3 mL de anidrido acético a 0,3 mL da solução anterior. Esta solução foi mantida a 30 °C durante 30 minutos, sendo depois arrefecida em gelo. O excesso de anidrido acético foi destruído por adição de 2,5 mL de água destilada e os acetatos de alditol extraídos por adição de 2,5 mL de diclorometano. Os tubos foram agitados no vortex e, posteriormente aspirou-se a fase aquosa com a ajuda de uma pipeta de Pasteur e adicionaram-se mais 2,5 mL de água destilada e 2,5 mL de diclorometano agitando-se e retirando-se novamente a fase aquosa de igual forma. Estes passos foram repetidos por mais duas vezes adicionando apenas água destilada, como o objetivo de remover completamente o 1-metilimidazol. A fase orgânica que continha o diclorometano juntamente com os acetatos de alditol foi

evaporada por centrifugação a vácuo em atmosfera de azoto, adicionou-se 1 mL de acetona e repetiu-se o processo de evaporação para eliminar qualquer resíduo de água. Efetuou-se este passo por mais 2 vezes, e de seguida os tubos foram colocados na arca congeladora para posterior análise por Cromatografia Gasosa.

#### **4º) Análise por Cromatografia Gasosa (GC)**

Por fim, o precipitado obtido foi dissolvido em 100 µL de acetona e injetou-se 1 µL no cromatógrafo em fase gasosa (GC). Foram preparadas da mesma forma soluções padrão para identificação e elaboração de curvas de calibração para quantificação de cada açúcar da amostra.

A quantificação dos acetatos de alditol foi feita num GC Focus Thermo Scientific, equipado com coluna Restek Corp RTV-225 (L de 30m x i.d de 0,25 mm, com 0,25 µm de espessura de filme) usando N<sub>2</sub> como gás de arraste e foi utilizado nas seguintes condições: temperatura do injetor 225 °C; temperatura inicial da coluna 220 °C e temperatura do detetor 250 °C.

## **B. Figuras auxiliares**

### **B.1. Caracterização biométrica por análise de imagem (microscópio óptico)**

Durante a caracterização biométrica efetuada a partir da análise de imagem através do microscópio óptico, visualizaram-se as fibras de todas as pastas. Desta forma, apresentam-se alguns exemplos de imagens de fibras, retiradas do microscópio.

Na Figura 20 estão representadas as fibras da pasta Caima (fibra curta), onde se podem observar algumas microcompressões e também o pormenor de um vaso, típico de folhosas [70]. Por outro lado, na Figura 21 observam-se fibras da pasta Stora Enso (fibra longa) onde se pode visualizar a presença de pontuações aureoladas do tipo fenestriiformes, típicas em fibras de pinho (fibra longa) [70].



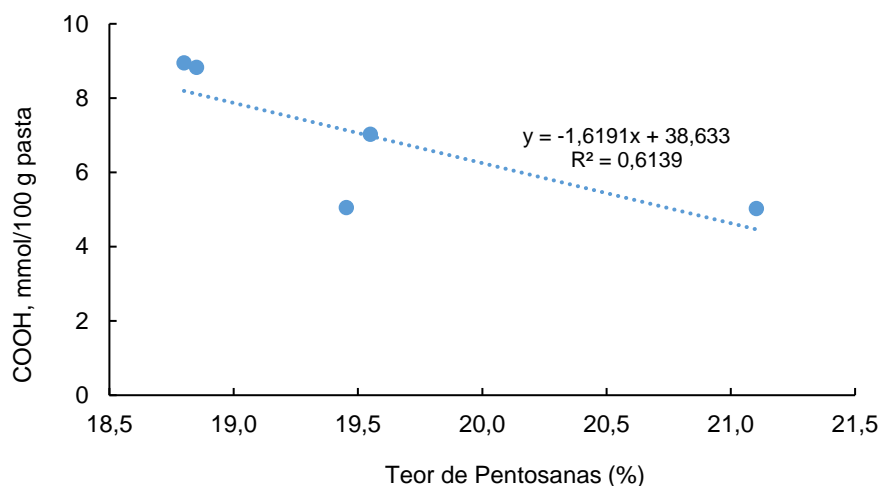
**Figura 20** - Imagem retirada do microscópio óptico (x250) de fibras da pasta Caima (fibra curta). Presença de microcompressões (à esq.); pormenor de elemento de vaso (à dir.).



**Figura 21** – Imagem retirada do microscópio óptico (x250) de fibras da pasta Stora Enso onde se observa a presença de pontuações aureoladas (fenestriformes).

## **B.2. Relação entre teor de grupos carboxílicos e teor de pentosanas**

Na seção 4.2. são discutidos os resultados da caracterização química das pastas onde se analisam os resultados relativos ao teor de grupos carboxílicos. Para este estudo, representou-se o teor destes grupos em função do teor de pentosanas, apenas para pastas da mesma espécie (pastas de eucalipto) e com o mesmo tipo de cozimento. Na Figura 22 encontra-se assim representado o teor de grupos carboxílicos em função do teor de pentosanas para as pastas Celbi, Ence, Navia, Celtejo e Cacia.

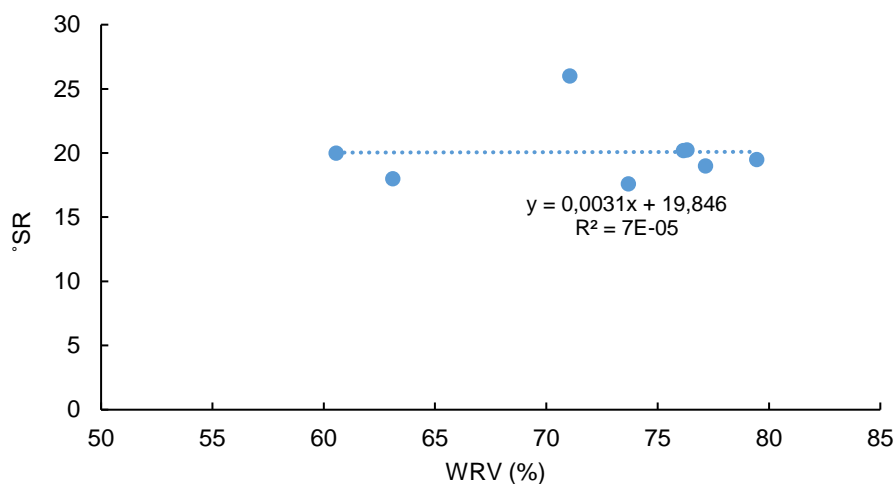


**Figura 22** – Representação do teor de grupos carboxílicos em função do teor de pentosanas para as pastas Celbi, Ence, Navia, Celtejo e Cacia.

Como já referido na seção 2.2.4.2., parte dos grupos carboxílicos existentes nas fibras da pasta têm origem nas hemiceluloses (maioritariamente nas pentosanas), logo seria de esperar que o teor destes grupos ácidos aumentasse com o aumento do teor de pentosanas. Tal relação não é de todo observada através da Figura 22, não existindo uma relação diretamente proporcional entre os dois parâmetros. Assim, entende-se que a origem dos grupos carboxílicos estará possivelmente associada às etapas de branqueamento das pastas.

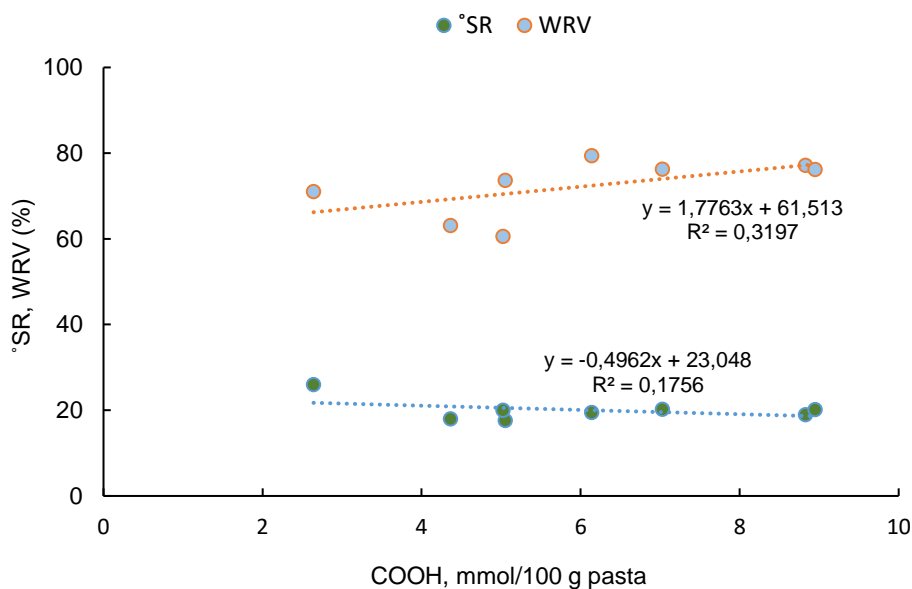
### **B.3. Relação entre drenabilidade das pastas e características químicas das mesmas**

Na seção 4.3, Figura 13, encontram-se representados os valores obtidos para a drenabilidade das pastas ( $^{\circ}\text{SR}$ ) e para a capacidade de retenção de água pelas fibras (WRV). É também referido que não foi encontrada uma correlação clara entre estes dois parâmetros, tal como se pode observar através da Figura 23. Apenas foram representados os valores relativos às pastas de fibra curta (Celbi, Ence, Navia, Celtejo, Cacia, Caima, Acácia e Bétula).

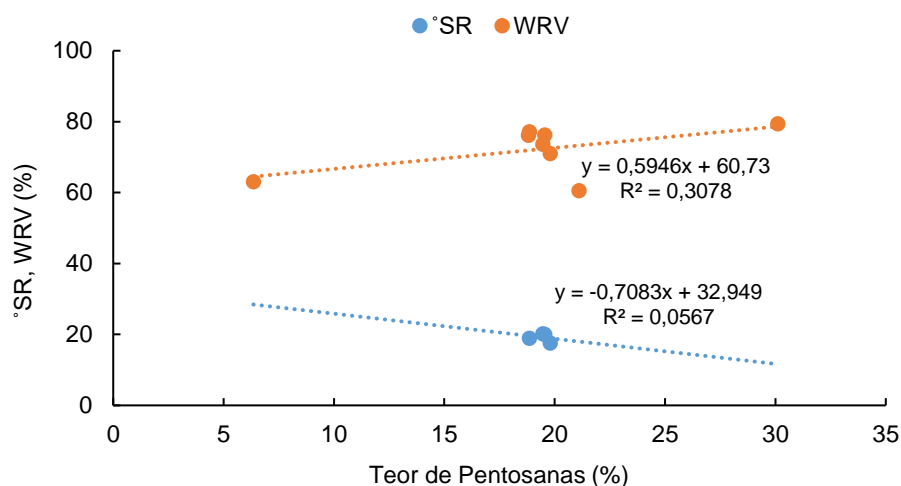


**Figura 23** – Valores obtidos para o °SR em função do WRV para as pastas de fibra curta.

Seguidamente, estudou-se a relação entre estes dois parâmetros (°SR e WRV) e as propriedades químicas das fibras. Em primeiro lugar, analisou-se a variação dos valores de °SR e WRV com o teor de grupos carboxílicos das pastas (Figura 24) e, em seguida, a variação dos mesmos parâmetros com o teor de pentosanas (Figura 25). Em nenhum dos casos se observou uma relação diretamente proporcional. Este estudo foi apenas efetuado com as pastas de fibra curta.



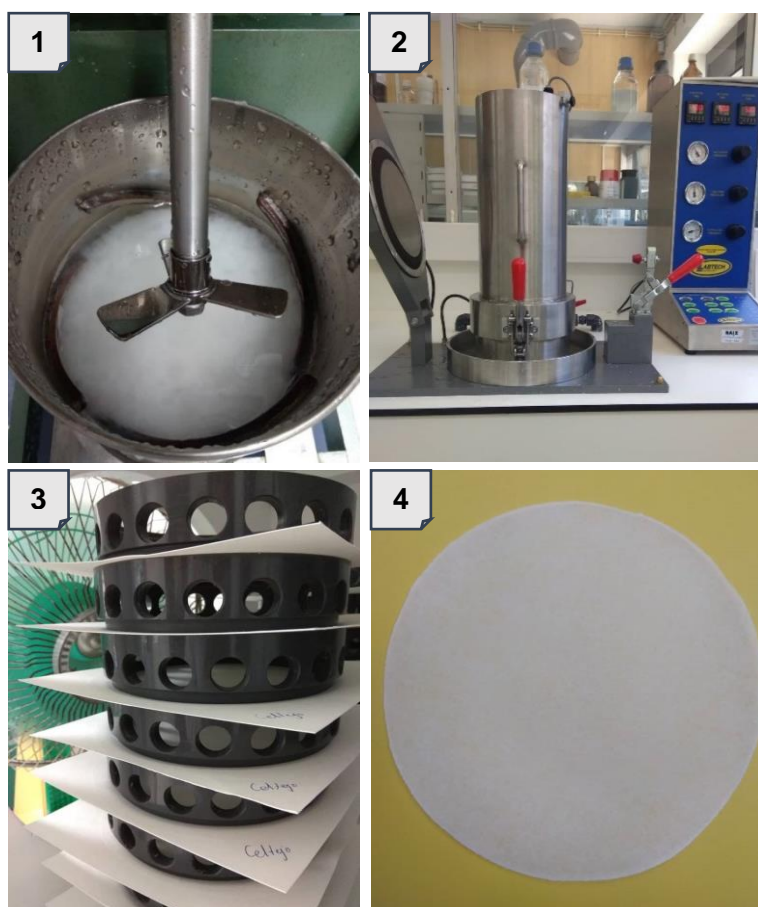
**Figura 24** -Variação dos resultados de °SR e WRV com o teor de grupos carboxílicos presente nas pastas de fibra curta.



**Figura 25** - Variação dos resultados de °SR e WRV com o teor de pentosanas presente nas pastas de fibra

#### B.4. Preparação de folhas laboratoriais

Na seção 3.6. é explicado como se procedeu à preparação de folhas laboratoriais. Para melhor compreensão do processo, apresenta-se, na Figura 26, um esquema do procedimento seguido: desintegração da pasta (1), formação de folhas (2), secagem em sala condicionada (3) e folha seca pronta a ser utilizada (4).



**Figura 26** – Esquema do procedimento utilizado para produzir as folhas laboratoriais das pastas em estudo.

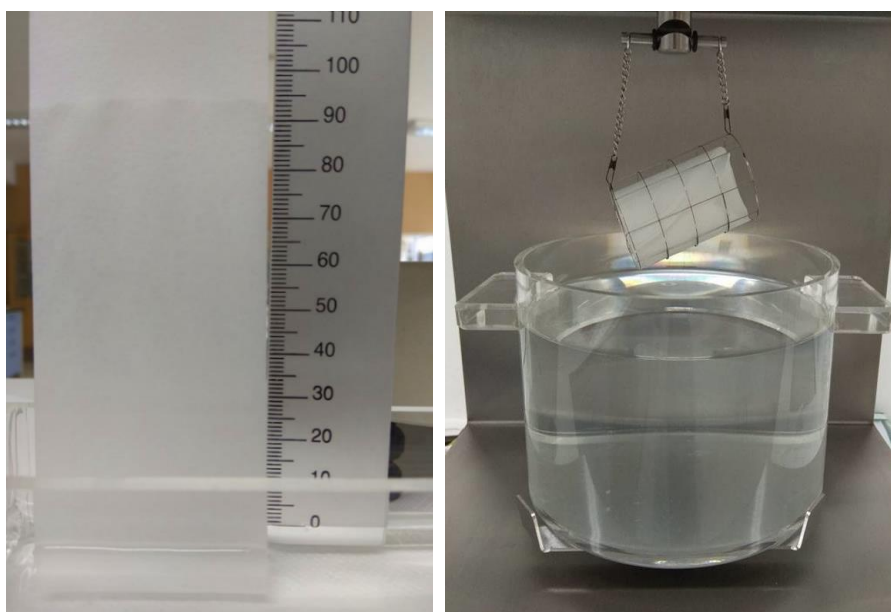
### B.5. Testes às propriedades papeleiras

Para a realização dos testes às propriedades papeleiras das pastas efetuados como descrito na seção 3.7, utilizaram-se diversos equipamentos. Na Figura 27, estão representados o equipamento utilizado na medição da resistência à tração e o TSA (*Tissue Softness Analyzer*) utilizado para determinar a suavidade (*handfeel*).



**Figura 27** - (à esq.) Equipamento de tração universal; (à dir.) *Tissue Softness Analyzer* (TSA).

Na Figura 28 estão representados os equipamentos usados na medição da ascensão capilar (teste de Klemm) e na medição da capacidade total de absorção de água (teste do cesto).

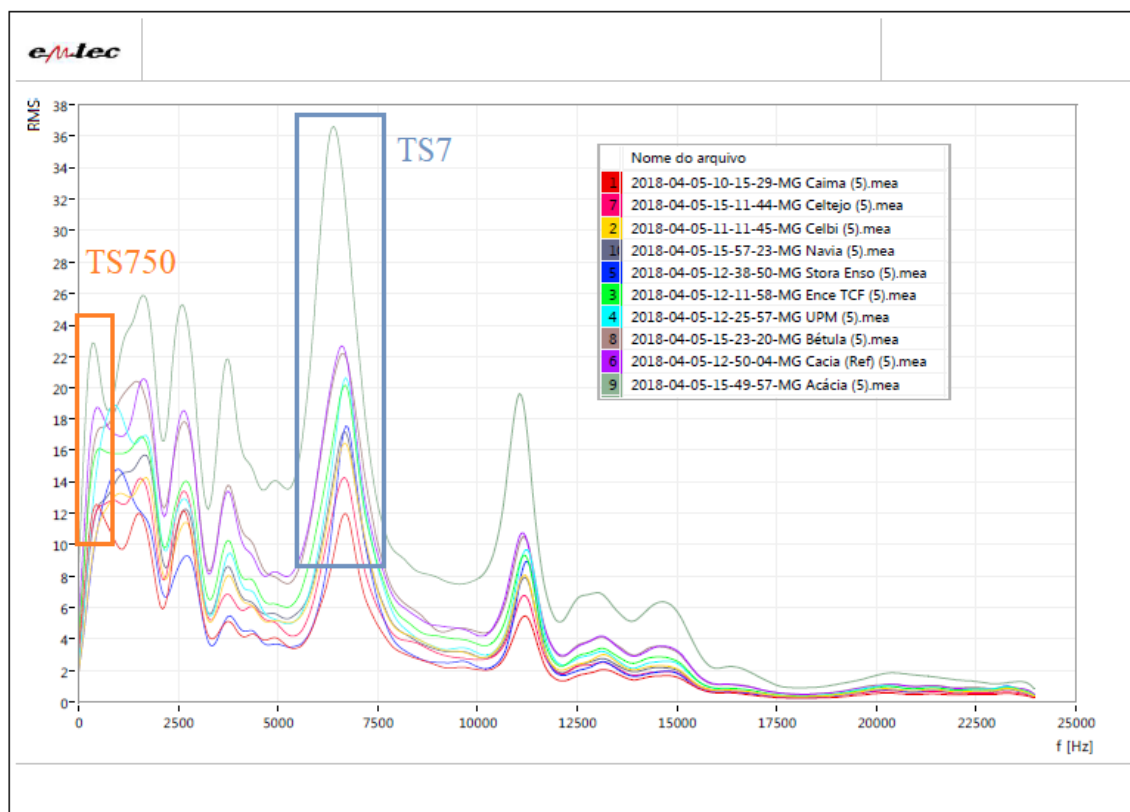


**Figura 28** – (à esq.) Equipamento utilizado para teste de Klemm; (à dir.) equipamento para teste do cesto.



## B.6. Teste à suavidade (TSA)

Na Figura 29 apresenta-se o gráfico dado pelo TSA onde se podem observar os picos relativos ao TS750 (*smoothness*) e ao TS7 (*softness*), estando estes devidamente identificados a laranja e a azul, respetivamente.



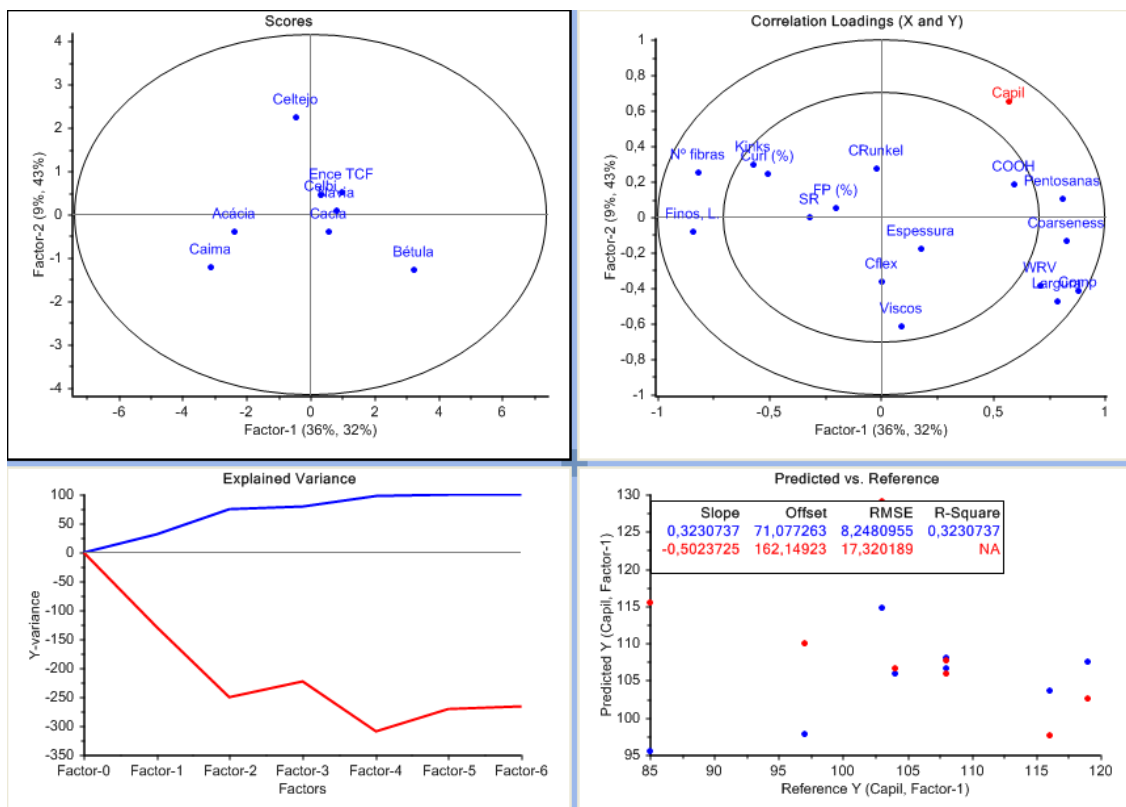
**Figura 29** - Gráfico fornecido pelo TSA onde se pode observar os picos de TS750 e TS7 de todas as pastas estudadas.

Como referido anteriormente (seção 4.4.3.), menores picos são significativos de maior *smoothness* (pico destacado a laranja) e de maior *softness* (pico destacado a azul), ou seja, ambos contribuem para um maior valor de suavidade, HF, (ver caso da Acácia que tem os picos mais altos e foi a pasta onde se obteve menor HF).

## B.7. Análise multivariável - PLS

Como referido na seção 4.5.2.iii), na análise PLS onde se considerou a ascensão capilar variável dependente, os dados não foram analisados. Os gráficos obtidos pelo *Unscrambler X* para esta análise, encontram-se na Figura 30. Nos gráficos de baixo pode observar-se, à esquerda, o afastamento entre a reta de calibração e de validação e, à direita, o valor relativo ao coeficiente de determinação (R-Square) que nem sequer é determinado.





**Figura 30** - Representações gráficas associadas à análise PLS considerando a ascensão capilar (Capil, a vermelho) variável dependente.

## C. Cálculos e tabelas

### C.1. Viscosidade

O teste da viscosidade foi efetuado de acordo com o procedimento SCAN-CM 15:88 [51]. Este permite calcular a viscosidade de pastas celulósicas através da sua dissolução numa solução diluída de cobre-etilenodiamina, tal como descrito na seção 3.3.1. A concentração de pasta é escolhida tendo em conta o valor esperado para a sua viscosidade, de acordo com a Tabela 7 dada pela norma SCAN acima referida.

**Tabela 7** - Massa de amostra a pesar consoante o valor de viscosidade esperado.

Viscosidade intrínseca $[\eta]$ , ml/g	Quantidade de amostra, mg (peso seco)
400-650	250
651-850	200
851-110	150
1101-1400	120

Depois da solução passar no viscosímetro e depois de medido o tempo, através da Equação (7), calcula-se a viscosidade relativa da pasta e, consultando a tabela fornecida pela norma, obtém-se o valor de  $\eta C$ . De seguida, determina-se a concentração da pasta na solução, a partir da massa utilizada e do volume adicionado, como se observa na Equação (12)

$$C = \frac{m_{amostra\ seca}}{V_{adic}^{CED} + V_{adic}^{água} + V_{adic}} \quad (12)$$

onde  $m_{amostra\ seca}$  corresponde à massa seca pesada da amostra, em gramas,  $V_{adic}^{CED}$  são os 25 mL que se adicionaram de CED,  $V_{adic}^{água}$  corresponde aos 25 mL que se adicionaram de água destilada e  $V_{adic}$  corresponde ao volume adicionado, em mL, através da bureta para que o frasco que continha a solução ficasse completamente cheio.

Com o valor da concentração, determina-se o valor da viscosidade,  $\eta$ , a partir da Equação (13).

$$\eta = \frac{\eta C}{C} \quad (13)$$

Relativamente aos valores de  $\eta C$  que são lidos na tabela, segundo a norma, estes têm de estar no intervalo de 2 a 3,4. Caso contrário, o ensaio deve ser repetido (considerou-se os valores próximos deste intervalo já pertencentes a ele). Por outro lado, quando a quantidade de pasta utilizada não era a indicada (segundo a Tabela 7) repetia-se o teste e caso o valor final de ambos não coincidisse, não se considerava o teste em que se utilizou uma quantidade de pasta diferente da indicada e fazia-se um novo ensaio.

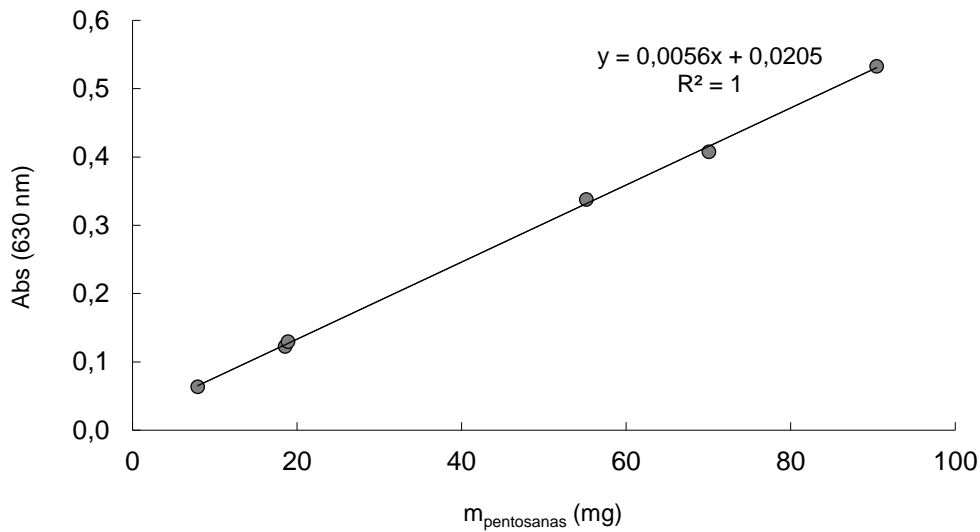
Assim, na Tabela 8 estão representados os valores obtidos para cada parâmetro durante o teste da viscosidade a cada pasta, sendo que o valor final considerado para a viscosidade é obtido tendo em conta os vários ensaios realizados para cada amostra.

**Tabela 8** – Valores relativos ao tempo de escoamento médio, à viscosidade relativa, ao parâmetro lido na tabela da norma, à massa utilizada de cada pasta consoante a Tabela 7, ao volume adicionado a mais à solução no frasco, à concentração da pasta na solução, à viscosidade obtida para cada ensaio, e por fim à viscosidade final considerada para cada amostra em estudo tendo em conta os valores obtidos em cada ensaio.

		t médio (seg)	$\eta$ (rel)	$\eta C$	massa (g)	Vadic (mL)	C (g/mL)	$\eta$ (mL/g)	$\eta$ considerada (mL/g)
Fibra curta	Celbi	72,9	6,8	2,58	0,20	8,3	0,0031	833	840
		73,1	6,8	2,63	0,20	8,4	0,0031	851	
	Ence	75,0	7,0	2,63	0,25	8,0	0,0039	681	690
		56,3	5,2	2,19	0,20	7,1	0,0031	700	
	Navia	71,7	6,7	2,60	0,20	8,4	0,0031	832	830
		71,0	6,6	2,58	0,20	8,2	0,0031	824	
	Celtejo	35,4	3,3	1,47	0,20	8,4	0,0032	466	470
		46,2	4,3	1,88	0,25	8,1	0,0040	472	
	Acácia	50,9	4,7	2,03	0,25	8,1	0,0040	505	510
		51,4	4,8	2,04	0,25	8,3	0,0040	511	
	Bétula	67,4	6,3	2,49	0,20	7,8	0,0032	774	780
		68,5	6,4	2,52	0,20	8,1	0,0032	787	
	Cacia	54,9	5,1	2,15	0,15	7,7	0,0023	918	915
		53,6	5,0	2,11	0,15	8,3	0,0023	911	
Fibra longa	Caima	101,9	9,5	3,17	0,20	7,9	0,0033	974	975
		62,4	5,8	2,36	0,15	8,0	0,0024	973	
	Stora Enso	49,5	4,6	1,94	0,15	7,3	0,0024	798	805
		69,8	6,5	2,55	0,20	8,7	0,0032	808	
	UPM	74,7	6,9	2,62	0,25	8,3	0,0040	663	665
		75,9	7,0	2,70	0,25	7,2	0,0040	670	

## C.2. Teor de pentosanas

Para o teste ao teor de pentosanas nas pastas, recorreu-se a uma reta de calibração que foi elaborada previamente de acordo com o procedimento seguido para a elaboração da mesma, como descrito na norma TAPPI T 223 cm-10 [52]. Esta reta apresenta-se na Figura 31.



**Figura 31** - Curva de calibração para o cálculo do teor de pentosanas.

A partir da curva de calibração, tendo o valor relativo à absorvância obtida, e a partir do fator de diluição utilizado, obtém-se a massa de pentosanas, em gramas, a partir da Equação (14)

$$m_{\text{pentosanas}} = x_{\text{int}} \cdot FD \quad (14)$$

onde  $m_{\text{pentosanas}}$  corresponde à massa de pentosanas em mg,  $x_{\text{int}}$  é relativo ao valor de massa de pentosanas que é obtido a partir da interpolação utilizando a reta de calibração (Figura 25), em mg, e FD é o fator de diluição que se utilizou em cada amostra. Este fator varia para cada pasta consoante o teor esperado de pentosanas. Para a pasta Caima utilizou-se um fator de diluição de 2,5, para as duas pastas de resinosas (Stora Enso e UPM) este fator foi de 5 e para as restantes pastas utilizou-se sempre um fator de 10.

O teor de pentosanas é calculado como descrito na seção 3.3.2 a partir da Equação (8).

### C.3. Teste de absorção de água (teste do cesto)

O cálculo da capacidade de absorção de água,  $W_a$ , em gramas de água por grama de cada amostra, é efetuado a partir da Equação (15)

$$W_a = \frac{m_n - m_o - m_b}{m_o} \quad (15)$$

onde  $m_n$  corresponde à massa do cesto e da amostra depois da submersão e da drenagem, em gramas,  $m_o$  é a massa seca de cada amostra, em gramas, e  $m_b$  é a massa do cesto, em gramas. O valor utilizado para a capacidade de absorção de água de cada amostra corresponde à média dos três (ou dois) ensaios realizados.